

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPÍA BRILLOUIN DE LAS ONDAS ACÚSTICAS DE SUPERFICIE EN LÁMINAS DELGADAS DEPOSITADAS POR SPUTTERING: INFLUENCIA DE LA NANOESTRUCTURA

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas por

Eduardo Salas Colera

Tesis dirigida por:

Carlos A. Prieto de Castro

Rafael J. Jiménez Riobóo

Tutor:

Leonardo Soriano de Arpe

Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Octubre 2011

ÍNDICE

1.-INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN.-	7
1.1.- Estado del tema.-	8
1.2.- Motivación.-	9
1.3.- Metodología de trabajo.-	12
1.3.1.- Esquema experimental.-	13
1.3.2.- Esquema de la memoria.-	14
2.-TÉCNICAS EXPERIMENTALES.-	17
2.1.- Pulverización catódica.-	18
2.1.1.- Bases físicas de la técnica de sputtering.-	18
2.1.2.- Equipo experimental.-	22
2.2.- Espectroscopía Brillouin.-	24
2.2.1.- Descripción de la técnica.-	24
2.2.2.- Equipo experimental.-	27
2.2.3.- Propiedades elásticas.-	32
2.2.4.- Simulaciones.-	35
2.3.- Técnicas de caracterización.-	36
2.3.1.- Estructural y morfológica. Rayos X.-	36
2.3.1.1.- Reflectividad de rayos X.-	36
2.3.1.2.- difracción de rayos X.-	41
2.3.2.- Espectroscopías vibracionales.-	43
2.3.2.1.- Raman.-	44
2.3.2.2.- Infrarrojo.-	45
2.3.3.- Análisis composicional por haces de iones.-	46
2.3.2.1.- RBS.-	48
2.3.2.2.- ERDA ToF.-	50
2.3.4.- Microscopías.-	52
2.3.4.1.- SEM.-	53
2.3.4.2.- TEM.-	55
2.3.4.3.- AFM.-	59
3.-ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE LAS ONDAS ACÚSTICAS DE SUPERFICIE EN LÁMINAS DE ORO DEPOSITADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE SUSTRATO.-	63
3.1.- Introducción.-	64
3.2.- Preparación de las muestras.-	65
3.3.- Caracterización estructural y morfológica.-	66
3.3.1.- Reflectividad Rayos X.-	66
3.3.2.- Difracción de rayos X.-	69
3.4.- Caracterización composicional.-	73

3.4.1.- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).-	73
3.4.2.- Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM).-	77
3.4.3.- Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).-	81
3.5.- Caracterización propiedades elástica.-	83
3.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-	83
3.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-	87
3.6.- Resumen y conclusiones.-	96

4.-ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS EN ALÓTROPOS SP² DE CARBONO.- 99

4.1.- Introducción.-	100
4.2.- Preparación de las muestras.-	102
4.3.- Caracterización estructural y morfológica.-	103
4.3.1.- Reflectividad de rayos X.-	103
4.3.2.- Difracción de rayos X.-	105
4.4.- Caracterización composicional por espectroscopía Raman.-	106
4.5.- Caracterización propiedades elásticas.-	114
4.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-	114
4.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-	118
4.6.- Resumen y conclusiones.-	125

5.-PROPIEDADES DE LÁMINAS DE CARBURO DE BORO SEGÚN EL CONTENIDO DE NITRÓGENO.- 129

5.1.- Introducción.-	130
5.2.- Estructura carburo de boro.-	131
5.3.- Preparación de las muestras. ERDA ToF-	133
5.4.- Caracterización composicional.-	136
5.4.1.- Espectroscopía Raman.-	137
5.4.1.- Espectroscopía infrarroja.-	143
5.5.- Caracterización propiedades elásticas.-	147
5.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-	147
5.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-	149
5.6.- Resumen y conclusiones.-	156

6.-ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LÁMINAS DELGADAS DE HIERRO DEPOSITADAS A TEMPERATURAS DE SUSTRATO POR DEBAJO DE AMBIENTE.- 159

6.1.-Introducción.-	160
6.2.- Preparación de las muestras.-	161
6.3.- Caracterización estructural.-	162
6.3.1.- Reflectividad de rayos X.-	162
6.3.2.- Difracción de rayos X.-	163
6.4.- Estudio de la oxidación.-	164
6.5.- Caracterización propiedades elásticas.-	171
6.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-	171

6.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-.....	173
6.6.- Resumen y conclusiones.-	181
ANEXO.....	183
A.1.- Optimización crecimiento de las nanopartículas.-	183
A.2.- Depósito de nanopartículas sobre manganitas.-	185
A.3.- Propiedades magnéticas de las nanopartículas.-.....	187
A.4.- Propiedades de las manganitas, depositadas sobre STO, previamente al depósito de las nanopartículas.-.....	188
A.5.- Propiedades magnéticas de las manganitas con nanopartículas de hierro.-	191

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN.-

1.1.- Estado del tema.-

En los últimos tiempos hemos sido testigos del gran avance de las telecomunicaciones gracias al desarrollo de la nanotecnología. La gran cantidad de información disponible, debida principalmente al auge de Internet, ha exigido el desarrollo de dispositivos electrónicos más rápidos y de mayor capacidad. Hasta hace apenas 10 años, la vida media o calidad tecnológica de un ordenador o de un teléfono móvil era de más de 2 años, mientras que en la actualidad en menos de un año aparecen en el mercado dispositivos que duplican las capacidades de los anteriores. El poco tiempo transcurrido entre el descubrimiento del fenómeno de la magnetoresistencia gigante y su implementación en dispositivos tecnológicos comerciales marca la importancia de la investigación y la velocidad con la que evoluciona la tecnología actual.

Gran parte de la responsabilidad de este rápido desarrollo tecnológico se debe a los dispositivos de almacenamiento magnéticos, que se han impuesto a los de tipo óptico. La gran ventaja de los dispositivos ópticos residía en su gran capacidad y estabilidad de almacenamiento frente a los magnéticos. El descubrimiento del efecto de la magnetoresistencia gigante por A. Fert¹ y P. Grünberg² permitió el desarrollo de dispositivos magnéticos capaces de superar las propiedades de los dispositivos ópticos. Estos dispositivos son capaces de almacenar gran cantidad de información en poco espacio, son muy estables y su consumo energético se ha disminuido drásticamente. En la actualidad, gran parte de la investigación se centra en vencer una de las desventajas de estos dispositivos que es la de aumentar la velocidad de procesamiento de la información. Las válvulas de espín³, que se emplean principalmente en las cabezas lectoras de las memorias magnéticas, fueron los primeros dispositivos en aplicar este fenómeno.

El futuro de la tecnología de las telecomunicaciones pasa por la espintrónica^{4,5}. Esta nueva disciplina se centra en el control del espín del electrón para emplearlo como un bit de información, llamado qubit, en nuevos dispositivos⁶. Por otra parte, la aplicación y mejora de los nuevos dispositivos tecnológicos requiere el estudio y la optimización de las propiedades de nuevos materiales⁷.

Los materiales en forma de lámina delgada constituyen una de las principales ramas de investigación en la actualidad⁸ para la aplicación en dispositivos electrónicos y espintrónicos. Las propiedades macroscópicas o en volumen de los materiales pueden cambiar drásticamente cuando su tamaño se reduce a niveles nanométricos. Los materiales en forma de lámina delgada presentan propiedades diferentes a las que muestran en volumen, debido a la diferencia en la relación superficie/volumen. Los métodos y condiciones de depósito de láminas delgadas provocan cambios en la estructura y morfología de los átomos debido a que estos se encuentran una situación de saturación que les impide acomodarse en posiciones de equilibrio, generando sistemas metaestables con gran cantidad de defectos y propiedades diferentes a la del material en volumen. El empleo de láminas delgadas está ampliamente generalizado debido a sus múltiples aplicaciones⁹. Se emplean láminas delgadas como recubrimientos para mejorar las propiedades mecánicas como la dureza, se utilizan como láminas protectoras frente a la corrosión o la oxidación, como capa de anclaje entre materiales o para mejorar la adhesión. También se emplean para cambiar las propiedades magnéticas, eléctricas u ópticas o como guías de onda de los materiales o sustratos donde se depositan. Otra de las principales aplicaciones de materiales en forma de lámina delgada es en el campo de los detectores¹⁰ y sensores¹¹, donde las láminas delgadas actúan como elemento funcional de los dispositivos.

1.2.- Motivación.-

En este trabajo se han estudiado cómo cambian las propiedades de materiales como hierro, carbono, oro y carburo de boro, en forma de lámina delgada, cuando se altera su nanoestructura al ser depositados mediante sputtering a temperaturas de sustrato distintas de ambiente, incidiendo especialmente en las propiedades elásticas, que han sido determinadas mediante el estudio del comportamiento de la velocidad de la onda acústica de superficie mediante espectroscopía Brillouin.

El estudio y control de las propiedades elásticas de los materiales es especialmente importante, desde el punto de vista fundamental, ya que determinan parámetros claves

en su aplicabilidad como la adhesión, la dureza o la resistencia al desgaste, en su utilización en todo tipo de dispositivos.

Método de preparación

Se ha empleado la técnica de pulverización catódica (sputtering) asistida por magnetrón para el depósito de las láminas estudiadas. La pulverización catódica es en la actualidad una de las técnicas de crecimiento de láminas delgadas más empleada, tanto en investigación como en la industria. Esta condición se debe principalmente a las inmensas posibilidades que proporciona debido a su versatilidad para el depósito de diversos tipos de materiales, además de poder modificar las propiedades de ellos mediante diversas condiciones de crecimiento como potencia, temperatura de sustrato, presión o empleo de campos eléctricos entre otros. Junto a sus cualidades hay que destacar también que es una técnica de bajo coste, que consigue una alta perfección de las capas depositadas, tanto desde el punto de vista de cristalinidad, como de definición de grosores en láminas formadas por multicapas.

Temperatura sustrato

Como se ha comentado anteriormente el sputtering es una técnica muy versátil para el depósito de láminas delgadas, ya que se pueden modificar de forma controlada muchas de las propiedades de los materiales depositados. La temperatura interviene en los procesos de difusión de los átomos sobre el sustrato, además de provocar tensiones cuando se utilizan materiales con coeficientes de dilatación muy diferentes. El uso de diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento se ha empleado en el depósito de diferentes materiales, obteniéndose cambios en las propiedades magnéticas¹², mecánicas¹³, eléctricas¹⁴ y ópticas.

Uno de los principales efectos en la nanoestructura de materiales depositados sobre sustratos a temperaturas diferentes de la temperatura ambiente es el cambio del tamaño de grano de las partículas que forman la lámina¹². Por ejemplo, el depósito a temperaturas por debajo de ambiente provoca normalmente la formación de granos de

menor tamaño, lo que da lugar a materiales formados por granos nanométricos. Estas modificaciones de la estructura microscópica pueden provocar cambios fundamentales en las propiedades macroscópicas de los materiales.

Materiales estudiados

En este trabajo se ha estudiado cómo evolucionan las propiedades de láminas delgadas de hierro, carbono y oro depositadas por sputtering con la temperatura de sustrato.

Entre los materiales magnéticos el hierro y sus compuestos con cobalto o níquel, entre otros, muestran las mejores propiedades ferromagnéticas y son especialmente indicados para dispositivos de grabación magnética^{5,15} gracias a su buenas propiedades y estabilidad en forma de nanopartículas. Por otra parte, la conjunción de capas de hierro y óxidos de hierro, formando sistemas ferromagnético-antiferromagnético (FM-AFM), provoca la aparición de polarización por canje o “exchange bias”¹⁶, que es una propiedad especialmente útil para vencer¹⁷ el límite superparamagnético.

El carbono es el material más estudiado en la actualidad¹⁸, debido a las propiedades del grafeno, una de sus variedades alotrópicas. El grafeno está llamado a complementar, y puede que a sustituir, al silicio como base de toda la tecnología actual de dispositivos electrónicos. Existen ya prototipos de chips¹⁹ basados en grafeno que son 10 veces más rápidos y eficientes que los diseñados en silicio. Por otro lado, otras variedades alotrópicas del carbono, como los nanotubos, también están siendo ampliamente estudiadas para su aplicación en dispositivos espintrónicos²⁰. Finalmente, capas de carbono son empleadas como recubrimientos en cabezas lectoras de discos duros²¹.

Por su parte el oro es uno de los metales más utilizados por sus especiales propiedades de conductividad térmica y eléctrica. Además, por el hecho de ser un material prácticamente inerte se emplea como protector contra la corrosión y la oxidación, especialmente en circuitos integrados. También se emplea en dispositivos espintrónicos²² como capa intermedia y como componente funcional en sistemas micro y nano electromecánicos (MEMS y NEMS)²³.

Por otro lado, se han estudiado las propiedades de láminas delgadas de carburo de boro y su modificación mediante nitrógeno para formar el sistema BCN. El carburo de boro es el tercer compuesto más duro, según la escala de Mohs, tras el diamante y el nitruro de boro, pero tiene la ventaja de ser mucho más fácil de sintetizar. Por otro lado, el carburo de boro rico ^{10}B , puede ser empleado como sustituto del ^3He en detectores de neutrones, ya que mantiene una alta sección eficaz de captura de neutrones y es un material mucho más económico.

Espectroscopía Brillouin y propiedades elásticas

La espectroscopía Brillouin ha sido la principal técnica de caracterización de las láminas delgadas estudiadas en este trabajo. La espectroscopía Brillouin es una técnica no destructiva, capaz de determinar las propiedades elásticas, ópticas y algunas magnéticas, aplicando campos, de una amplia gama de materiales, tanto en volumen como en lámina delgada, mediante el estudio de la interacción de la luz visible con los fonones y magnones, respectivamente, generados por excitación térmica.

Esta técnica ha demostrado ser muy útil para obtener las constantes elásticas²⁴ de todo tipo de materiales. Por ejemplo, se ha empleado en el estudio de materiales basados en carbono^{25,26}, para los que se han obtenido sus constantes elásticas dependiendo del tipo de estructura del material, ya sea grafito, diamante o estructuras intermedias según la proporción de enlaces sp^2/sp^3 . En el caso del oro, se han calculado las constantes elásticas²⁷ incidiendo especialmente en sus propiedades como recubrimiento.

1.3.- Metodología de trabajo.-

El trabajo de esta tesis se ha centrado en el estudio de las propiedades de diversos materiales depositados en lámina delgada, a diferentes temperaturas de sustrato, mediante sputtering. Todos los materiales estudiados han sido preparados en el laboratorio de láminas delgadas del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

(ICMM). Posteriormente se ha realizado una caracterización de sus propiedades estructurales y morfológicas, con el objetivo de correlacionarlas con las propiedades elásticas medidas por espectroscopía Brillouin.

1.3.1.- Esquema experimental.-

El trabajo experimental para cada uno de los materiales estudiados se ha dividido en tres partes:

Preparación de las muestras

Se han estudiado las condiciones óptimas de crecimiento mediante sputtering magnetrón, de los diferentes tipos de materiales sobre sustrato de Si (001), evaluando diferentes propiedades como la tasa de depósito y la adherencia con el sustrato. Para ello se han depositado muestras aplicando diferentes condiciones de presión, potencia, distancia entre blanco y sustrato o tipo de fuente de potencia.

Se han depositado varias muestras, en las mismas condiciones, a diferentes temperaturas de sustrato, con el objetivo de modificar la nanoestructura del material estudiado.

Caracterización estructural y composicional de las muestras

Se ha realizado una caracterización estructural y morfológica general de todas las muestras mediante reflectividad de rayos X (XRR) y difracción de rayos X (XRD), con el objetivo de conocer el grosor de las láminas, la estructura cristalina (forma en que se ordenan los átomos en el material) y la textura (si el material muestra orientaciones preferentes).

Dependiendo del tipo de material depositado y de sus propiedades específicas, se han empleado otros tipos de técnicas como RBS, EDX y ERDA ToF, para conocer propiedades como la composición atómica de las muestras; espectroscopía Raman y de

Infrarrojos, para conocer la composición química, y caracterización mediante AFM, SEM y TEM, con el objetivo de determinar su microestructura.

Para terminar, todas las muestras han sido caracterizadas mediante espectroscopía Brillouin de alta resolución, con el objetivo de estudiar sus propiedades elásticas mediante el estudio del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie.

Análisis de los resultados

Se ha realizado un estudio de cómo afectan las diferentes temperaturas de sustrato a las propiedades elásticas de los materiales depositados, relacionando estos efectos con los cambios producidos en la nanoestructura del material.

1.3.2.- Esquema de la memoria.-

La memoria de este trabajo está dividida en 6 capítulos. El capítulo 1 muestra un estado actual del tema a tratar, como es el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos y los principales materiales que se emplean. En el capítulo 2 se muestra un resumen de las técnicas utilizadas, mostrando especial atención al sputtering, como la técnica de depósito de las muestras, y a la espectroscopía Brillouin como principal técnica de caracterización. En los capítulos 3, 4, 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos de la variación de las propiedades de los diferentes materiales estudiados según la temperatura de sustrato empleada. Estos capítulos están divididos en una pequeña introducción al material y sus propiedades, depósito de muestras y caracterización general y, para terminar, su estudio mediante espectroscopía Brillouin y comparación de sus propiedades elásticas con las obtenidas mediante simulaciones a partir de constantes elásticas de materiales en volumen.

En el capítulo 3 se estudia la formación de interfases y los cambios en la rugosidad y el tamaño de grano en láminas delgadas de oro; en el capítulo 4 se analiza como cambia la proporción de grafito cristalino en láminas delgadas de carbono; en el capítulo 5 se ha estudiado como interviene la incorporación de nitrógeno en el sistema del carburo de boro; finalmente, en el capítulo 6, se muestra el estudio de la formación de diferentes

tipos de óxidos de hierro en función de la temperatura de sustrato, junto a un anexo donde se aplican los conocimientos adquiridos para el depósito de nanopartículas.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES.-

2.1.- Pulverización catódica.-

La pulverización catódica o “sputtering” es una de las técnicas predominantes en el depósito de láminas delgadas tanto en la investigación científica como en la industria. Es una técnica relativamente económica y especialmente útil debido a la posibilidad de depositar gran cantidad de materiales diferentes, principalmente los de alto punto de fusión, que son difíciles de tratar mediante otras técnicas, y la facilidad de controlar las propiedades y el ritmo de depósito de las láminas. Otra de las ventajas del sputtering frente a otras técnicas de evaporación es la posibilidad de depositar aleaciones manteniendo la estequiometría inicial del material depositado⁹, también llamado blanco de sputtering. Aunque la teoría de la pulverización catódica es anterior, no fue hasta la década de los 70 cuando se comenzó a generalizar el uso de esta técnica gracias al desarrollo del magnetrón.

2.1.1.- Bases físicas de la técnica de sputtering.-

El sputtering consiste en un bombardeo iónico del material a depositar, llamado blanco, mediante átomos de un gas noble, normalmente Ar. El gas es ionizado mediante una descarga eléctrica. Estos iones positivos son atraídos hacia el blanco, que actúa como cátodo, de tal forma que los átomos del blanco son arrancados y acelerados hacia el ánodo donde se sitúa el sustrato (Figura 2.1). Durante la colisión con el blanco también se generan electrones secundarios que provocan la ionización de más átomos de gas, favoreciendo el mantenimiento del proceso.

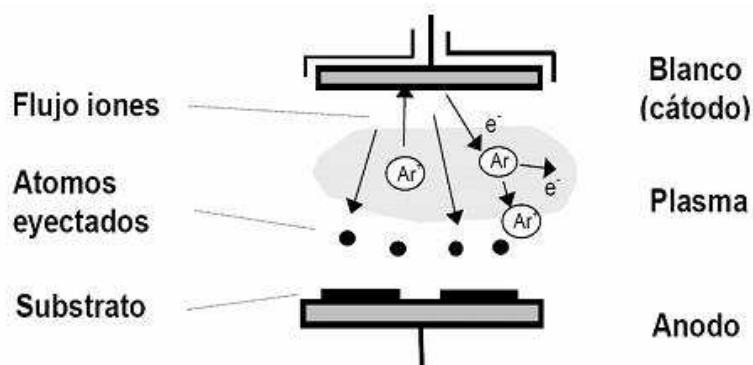


Fig 2.1.-Esquema del procedimiento del sputtering.

En el proceso de bombardeo de los iones sobre el blanco se produce una transferencia de energía y momento hacia los átomos del blanco, que son arrancados cuando la energía transferida supera la de enlace. La velocidad de las partículas arrancadas viene determinada por la ecuación

$$v_b = \left(\frac{2m_i}{m_i + m_b} \right) v_i \quad (2.1)$$

donde v y m son la velocidad y la masa de las partículas del blanco (b) y de los iones (i). Para maximizar esta velocidad se necesita que ambas masas sean parecidas. Por ello se suele emplear Ar como gas ionizante²⁸, que además de tener una masa parecida a un gran rango de elementos es más económico que otros gases como el Kr.

La presión de gas óptima en un proceso de sputtering es del orden de 10^{-3} - 10^{-2} mbar.

Sputtering DC

Una de las formas de generar la descarga eléctrica para ionizar el gas es mediante una corriente continua (DC) entre el blanco del material a depositar, que actúa como cátodo, y el sustrato donde se depositará el material, que actúa como ánodo. El problema de los generadores de corriente DC es que sólo pueden utilizarse cuando los blancos del material a depositar son conductores.

Sputtering RF

Cuando se quieren depositar materiales aislantes no es posible utilizar corrientes continuas para generar el plasma, debido a que se acumula carga positiva en la superficie de blanco impidiendo el bombardeo. Para evitar este problema se aplica una corriente de radiofrecuencia (RF) que permite realizar el proceso de sputtering durante un semiperiodo y la descarga del blanco en el otro. Para evitar deteriorar la lámina depositada por los cambios de frecuencia de la corriente se emplean frecuencias de polarización superiores a los MHz, normalmente a 13.56 MHz, a partir de la cual los

iones no son capaces de seguir las oscilaciones del campo²⁹, al contrario que los electrones.

El voltaje alterno es producido por un circuito de acoplamiento de impedancias (Figura 2.2). El sistema está formado por un circuito LC de impedancia variable, de tal forma que la impedancia total del sistema formado por el de circuito de acoplo, con dos condensadores variables, y la impedancia asociada a la carga sean iguales a la impedancia de la fuente.

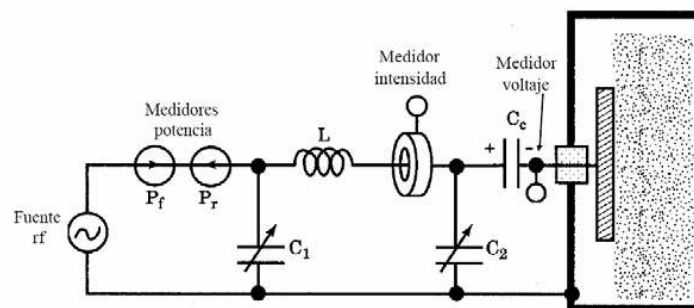


Fig 2.2.-Circuito de acoplo de impedancias de una fuente RF.

Sputtering Reactivo

En el proceso de crecimiento de óxidos o nitruros no se mantiene la estequiometría inicial del material. Para evitar este problema se puede realizar el llamado sputtering reactivo³⁰, en el que se emplea una mezcla de Ar y de un gas reactivo, O₂ o N₂, que reacciona con los átomos del blanco antes de depositarse en el sustrato para formar la lámina. Uno de los inconvenientes de este sistema es la reducción del ritmo de crecimiento.

Sputtering Magnetron

A partir de la década de los 70 se comenzó a aplicar campos magnéticos con el objetivo de mejorar las condiciones de descarga en el depósito de láminas por sputtering. Hasta entonces, existía el problema de la necesidad de altos voltajes para mantener la descarga, lo que podía provocar daños en la lámina depositada, y el bajo grado de ionización el gas. Mediante un campo magnético se consigue aumentar la

longitud de la trayectoria de los electrones, favoreciendo de esta manera el proceso de ionización del gas. De esta forma, el sputtering asistido por magnetrón consigue reducir el voltaje necesario para mantener el proceso debido a que aumenta la eficiencia de la ionización; además, aumenta el ritmo de depósito y disminuye la presión de gas necesaria para el crecimiento.

El empleo del magnetrón para favorecer el proceso de descarga es compatible con los diferentes tipos de generadores de corriente, DC o RF, así como con la técnica de sputtering reactivo.

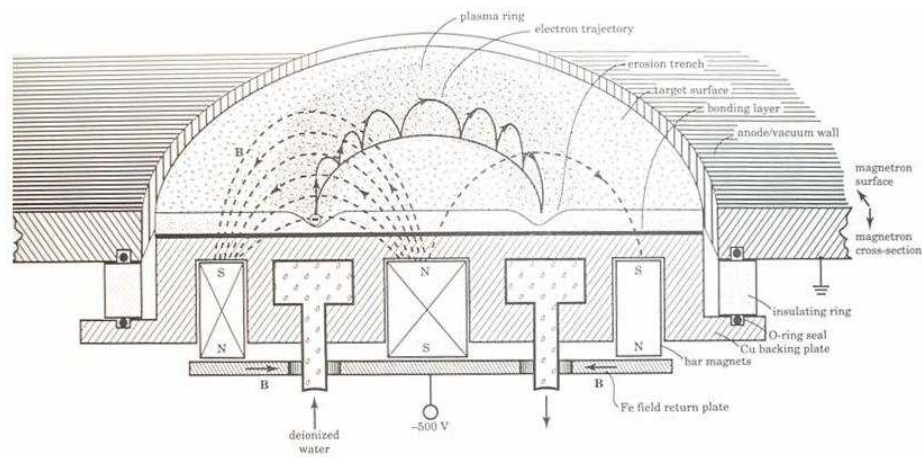


Fig 2.3.-Esquema del funcionamiento de un magnetrón planar.

El funcionamiento de un magnetrón es relativamente sencillo. Mediante un magnetrón se genera un campo magnético, perpendicular al campo eléctrico formado entre el ánodo y el cátodo, que consigue confinar los electrones secundarios de la reacción favoreciendo de esta forma la ionización de más átomos de gas. Un magnetrón convencional está formado por dos imanes permanentes (Figura 2.3) circulares y concéntricos, que fuerzan a los electrones a realizar trayectorias helicoidales entre ellos. El magnetrón se sitúa como cátodo del sistema, colocándose el blanco del material a depositar sobre él; además, se coloca una carcasa alrededor que actúa como ánodo para evitar el escape de los electrones. En la Figura 2.4 se observa una imagen de uno de los magnetrones empleados en este trabajo.



Fig 2.4.-Imagen de un magnetrón.

Uno de los inconvenientes del uso del magnetrón es que la erosión del blanco está principalmente focalizada en la zona entre imanes, como se puede observar en la imagen de un blanco de sputtering mostrada en la Figura 2.5, siendo las líneas de campo magnético paralelas a la superficie del cátodo. Este hecho limita fuertemente el aprovechamiento de todo el material que forma dicho blanco.



Fig 2.5.-Blanco sputtering empleado con magnetrón.

2.1.2.- Equipo experimental.-

En el depósito de las láminas delgadas a bajas temperaturas se ha empleado un criostato de flujo continuo modelo CF100 de Oxford Instruments, modificado convenientemente para poder funcionar dentro de la cámara de preparación de muestras. El control de temperatura se realiza mediante un controlador ITC-502 de Oxford Instruments, que permite seleccionar la temperatura con una resolución de 1 K. El dispositivo estabiliza la temperatura requerida mediante la combinación de un foco frío,

flujo de nitrógeno líquido, y un foco caliente, mediante una resistencia colocada en el criostato. Para medir la temperatura se empleó un sensor resistivo de Pt, con cuatro puntas de voltaje e intensidad, del que se conoce perfectamente su curva de resistencia eléctrica frente a temperatura. Mediante este montaje experimental se pueden alcanzar temperaturas de depósito entre 77 y 500 K.

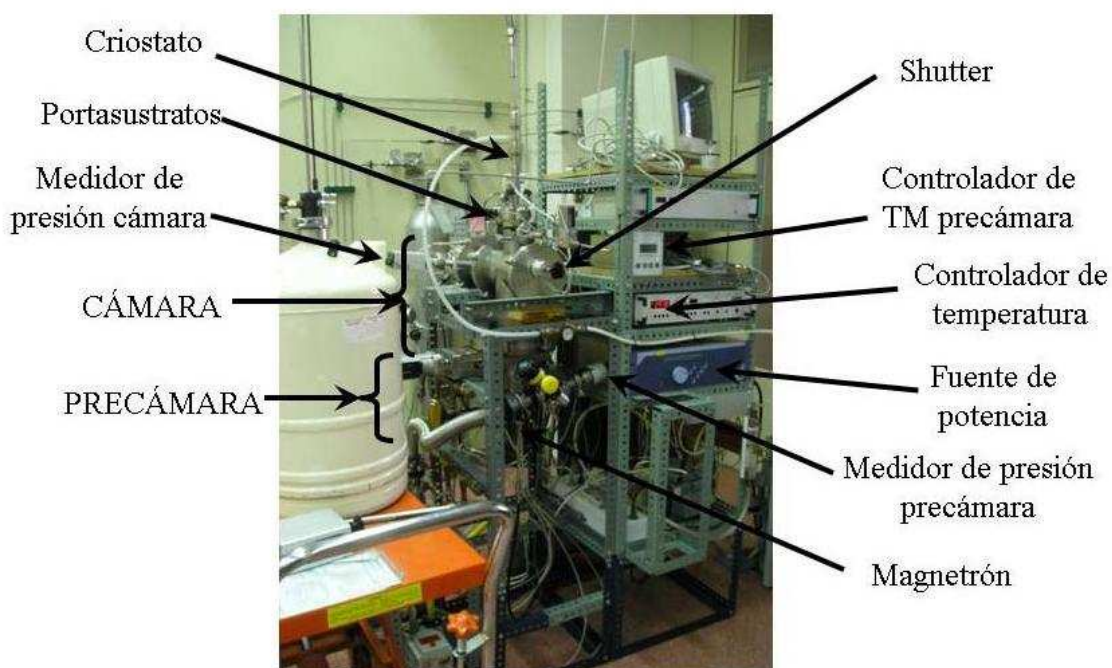


Fig 2.6.-Imagen cámara de preparación de muestras.

La cámara de preparación de muestras, ver imagen en la Figura 2.6, dispone de un precámara, separada mediante una válvula de guillotina de la cámara de crecimiento, para la introducción de muestras sin romper el vacío inicial. Se ha trabajado con una presión de base del orden de 10^{-7} mbar obtenida mediante una bomba turbomolecular modelo TV-301 suministrada por Varian, asistida por una bomba rotatoria de Varian.

Se han empleado diferentes magnetrones para el depósito de las láminas delgadas. Los magnetrones son circulares, de 2 pulgadas de diámetro, modelo Onyx2 de Amstrong Sciences y modelo ION´X-2 de Thin Film Consulting. Las fuentes de corriente empleadas son de la marca Huttiger Electronics, modelos PFG 1500-DC y PFG 300-RF junto a su caja de acoplo de impedancias modelo PFM 1500 A.

2.2.- Espectroscopía Brillouin.-

2.2.1.- Descripción de la técnica.-

La espectroscopía Brillouin se basa en la dispersión inelástica de la luz para obtener información de la velocidad de propagación de las ondas sonoras en un medio físico. El fenómeno de dispersión de la luz fue predicho teóricamente por L. Brillouin³¹ en 1921 y paralelamente por L.I. Mandelstamm³² en 1926. En 1930 fue demostrado experimentalmente por E. Gross^{33,34,35}. Los fotones incidentes sobre un material pueden ser dispersados, produciendo la creación o la aniquilación de fonones. La pequeña diferencia de energía generada en los fotones puede ser medida por técnicas interferométricas. Cuando los fonones producidos son de tipo acústico se denomina dispersión Brillouin y si son de tipo óptico se trata de dispersión Raman.

El efecto Brillouin-Mandelstamm se puede explicar clásicamente como una reflexión selectiva de la luz incidente sobre los planos de densidad máxima generados por la agitación térmica y que cumplen la condición de Bragg. El cambio en la frecuencia de luz empleada (luz visible) da cuenta del movimiento de planos, existiendo un cambio de frecuencia en la luz incidente debido al efecto Doppler³⁶.

La interacción producida entre el fotón incidente y el fonón generado cumple las leyes de conservación de la energía y el momento

$$\vec{k}_d - \vec{k}_i = \pm \vec{q} \quad (2.2)$$

$$\hbar[\omega_d - \omega_i] = \pm \hbar\omega(\vec{q}) \quad (2.3)$$

donde \vec{k}_d y \vec{k}_i son los vectores de onda incidente y dispersado, ω_i y ω_d las frecuencias angulares de los haces incidente y dispersado y \vec{q} el vector de onda del fonón. En la Figura 2.7 se muestra un esquema del proceso de dispersión, en el cual se puede producir la generación de un fonón (proceso Stokes, signo -) o la aniquilación de un fonón (proceso anti-Stokes, signo +).

anti-Stokes	Stokes
$\omega_s - \omega_i = +\Omega$	$\omega_s - \omega_i = -\Omega$

Fig 2.7.-Proceso de generación de un fotón (Stokes) y de aniquilación de un fotón (anti-Stokes).

Debido a que el vector de onda de los fotones incidentes ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) es mucho menor que las dimensiones de la zona de Brillouin ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$) la relación de dispersión de los fonones acústicos es lineal en dicha zona y se cumple que

$$w(\vec{q}) = v|\vec{q}| \quad (2.4)$$

siendo v la velocidad de fase de la propagación del sonido dentro del material.

A partir de las leyes de conservación de la energía y el momento, y teniendo en cuenta la relación de dispersión de los fotones

$$w = \frac{c}{n}k = \frac{c}{n} \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.5)$$

donde c es la velocidad de la luz, n el índice de refracción del medio y λ la longitud de onda de la luz en el vacío, se puede obtener el desplazamiento de frecuencia

$$\Delta\omega = \frac{2\pi v}{\lambda} \sqrt{n_i^2 + n_d^2 - 2n_i n_d \cos(\Phi)} \quad (2.6)$$

con Φ definido como el ángulo formado por el vector incidente y el dispersado, n_i y n_d los índices de refracción en las direcciones incidente y dispersada. Según el valor del ángulo Φ se tienen varios tipos de configuraciones: la de dispersión a ángulo recto ($\Phi = 90^\circ$) y retrodispersión o backscattering ($\Phi = 180^\circ$). En la Figura 2.8 se muestra un esquema de cada una de las configuraciones.

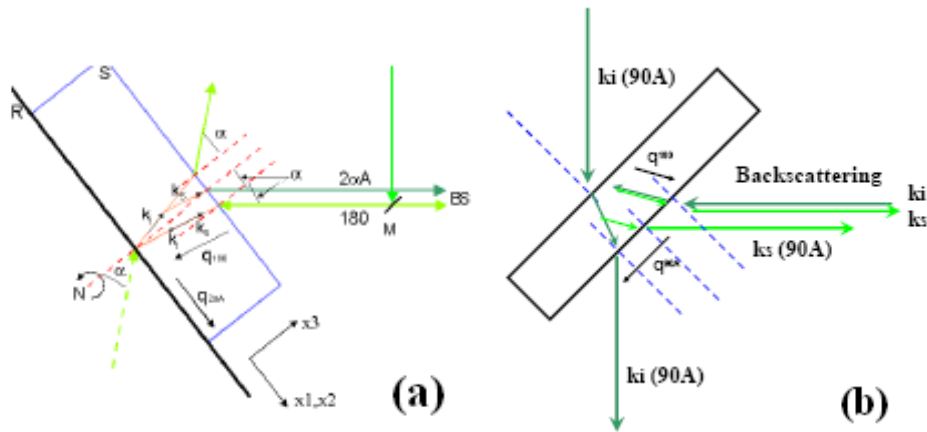


Fig 2.8.-Configuraciones de espectroscopía Brillouin según el ángulo de dispersión Φ (a) 180° (b) 90°.

A partir de los valores experimentales de los desplazamientos de frecuencia y conociendo las direcciones de propagación de los fonones respecto de las direcciones cristalográficas del material, se pueden obtener los valores de las constantes elásticas del material³⁷.

En materiales opacos, al no producirse la penetración de la luz en el material, el fonón se desplaza sobre la superficie y la ecuación del desplazamiento de frecuencia se reduce a la siguiente expresión en la configuración de retrodispersión

$$\Delta\omega = \frac{4\pi v}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.7)$$

donde θ es el ángulo sagital, definido por la dirección de incidencia y la normal a la superficie (Figura 2.9).

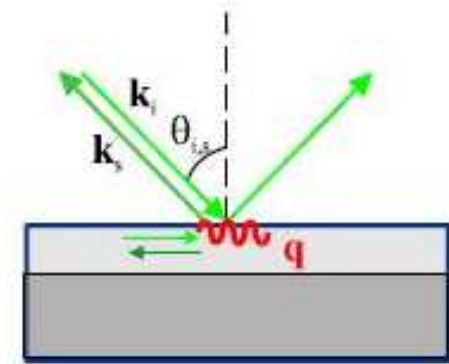


Fig 2.9.-Geometría de dispersión para un material opaco. El vector de onda del fonón equivale a la proyección del vector de onda.

Debido a la atenuación de la luz en la dirección perpendicular a la superficie, el vector de onda del fonón es equivalente a la proyección del vector de onda incidente sobre la superficie del material o plano azimutal, denominándose ángulo azimutal al formado por la dirección de propagación del fonón y alguna dirección cristalográfica contenida en el plano azimutal. En esta nueva geometría se define el plano de dispersión como el formado por los vectores de dispersión, \vec{k}_i y \vec{k}_d , y la normal a la superficie, mientras que el plano sagital es el formado por el vector de propagación del fonón (\vec{q}) y la normal.

2.2.2.- Equipo experimental.-

En la Figura 2.10 se muestra un esquema y una imagen del equipo experimental³⁶ empleado para las medidas de espectroscopía Brillouin de alta resolución.

Se ha utilizado una fuente de luz láser de Ar modelo 2060 Beamlock Spectra Physics, de longitud de onda $\lambda = 514.5$ nm. La luz incidente atraviesa un divisor de haz o “beam-splitter” (BS-1). El haz reflejado se dirige hacia el interferómetro y se emplea como referencia. El haz transmitido pasa por un segundo divisor de haz (BS-2), donde la parte transmitida se refleja en un espejo (E-1) y pasa por una lente focalizadora (L-1) para incidir sobre la muestra con el objetivo de alinear el punto de medida con el eje de rotación del ángulo sagital. El haz reflejado procedente de BS-2 incide sobre la muestra después de atravesar un polarizador $\lambda/2$, un espejo (E-2) y una lente (L-2), que se encarga de focalizar la máxima señal sobre la muestra y a la vez recoger la máxima señal retrodispersada por la muestra. Esta señal llega a otra lente (L-3) que se encarga de focalizar la señal procedente de la muestra para introducirla en el interferómetro.

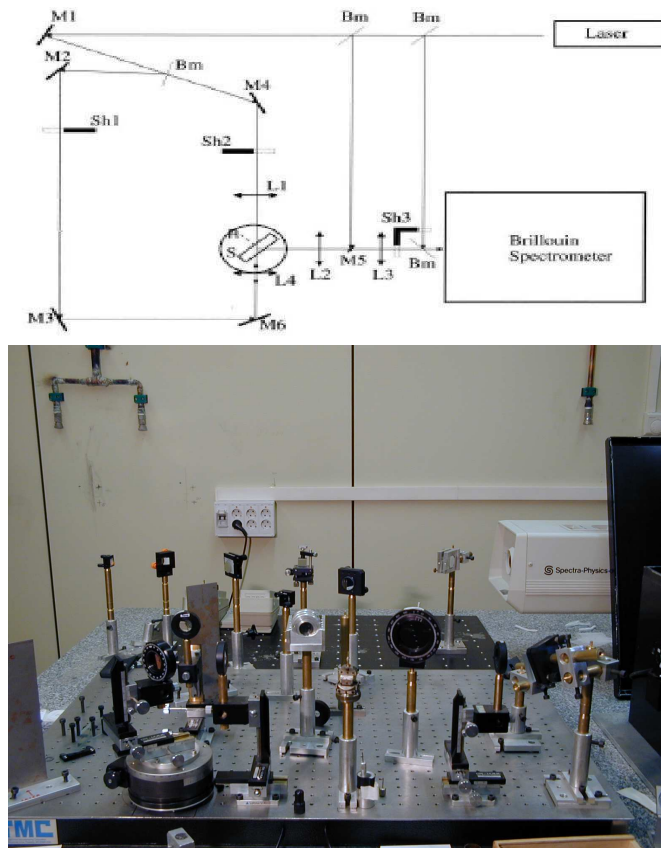


Fig 2.10.-Esquema e imagen del montaje experimental del equipo de espectroscopía Brillouin de alta resolución.

La luz, tras atravesar el interferómetro, llega a un fotomultiplicador, cuyos pulsos de carga eléctrica son preamplificados y posteriormente amplificados y filtrados por un amplificador-discriminador, antes de ser acumulados en fase con el barrido de los espejos que forman el interferómetro Fabry-Pérot.

Interferómetro Fabry-Pérot

El intercambio de energía entre los fotones incidentes y los fonones acústicos generados es del orden de unos pocos GHz. Por ello el espectrómetro debe ser un interferómetro Fabry-Pérot³⁸. El interferómetro está formado por dos espejos planos paralelos separados por una distancia D . Se produce un máximo en la transmisión a través del Fabry-Pérot cuando la longitud de onda cumple la condición

$$2D = n\lambda \quad (2.8)$$

donde D es la distancia entre espejos y n el número de orden (Figura 2.11).

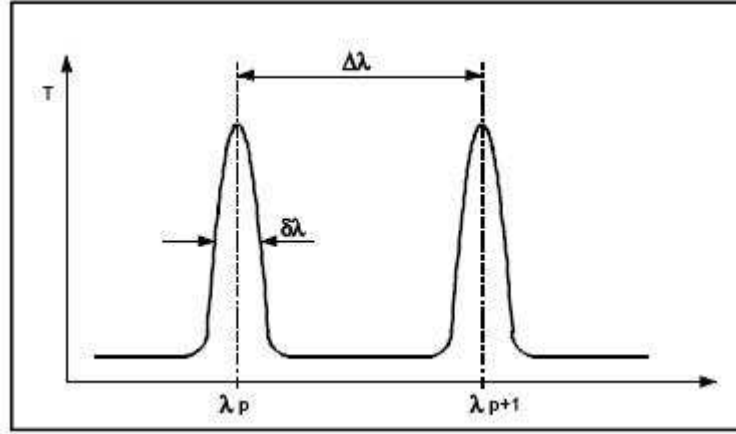


Fig 2.11.-Transmitancia de un Fabry-Pérot en función de la longitud de onda.

La transmitancia se determina por la fórmula de Airy³⁹

$$T = \frac{\tau_0}{1 + \frac{4F}{\pi^2} \sin^2\left(\frac{2\pi D}{\lambda}\right)} \quad (2.9)$$

donde τ_0 es la máxima transmisión posible, $F = \Delta\lambda/\delta\lambda$ es la fineza y $\Delta\lambda = 1/2D$ es el rango espectral libre (FSR). De la relación obtenida por Airy se puede deducir que la transmitancia nunca será nula.

El dispositivo experimental dispone de un conjunto de tornillos micrométricos y piezoeléctricos para establecer y mantener la distancia entre espejos en la que se consigue la mayor transmitancia posible. De esta manera se determina el valor de FSR y se calibran las unidades del multicanal.

En los años 70 J. Sandercock desarrolló el interferómetro tipo tándem con el objetivo de evitar la superposición de los espectros Stokes y anti-Stokes, asociada a condiciones de transmisión sucesivas, eliminando de esa manera las contribuciones de órdenes superiores y aumentando el valor efectivo del FSR. El montaje experimental consiste en el acoplo de dos Fabry-Pérot con distancias entre espejos distintas, D_1 y D_2 , de tal forma

que si se hacen coincidir los máximos de ambos interferómetros se consiguen anular los órdenes siguientes, como se muestra en la Figura 2.12.

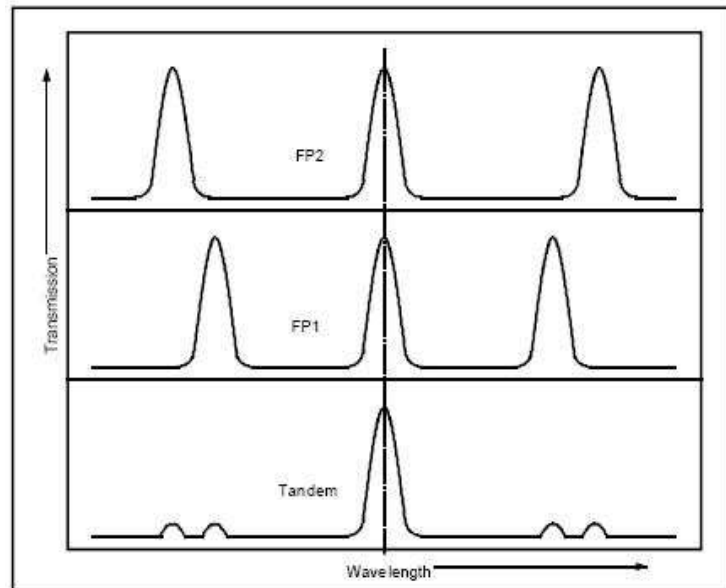


Fig 2.12.-Transmitancia de cada uno de los interferómetros Fabry-Pérot (arriba y centro). Convolución de la transmitancia de ambos interferómetros (abajo).

En la Figura 2.13 se muestra un esquema y una imagen del interferómetro tipo tándem 3+3 Fabry-Pérot⁴⁰ empleado en este trabajo. La señal que entra en el interferómetro atraviesa hasta 3 veces los espejos de cada uno de los Fabry-Pérot con el objetivo de aumentar el contraste.

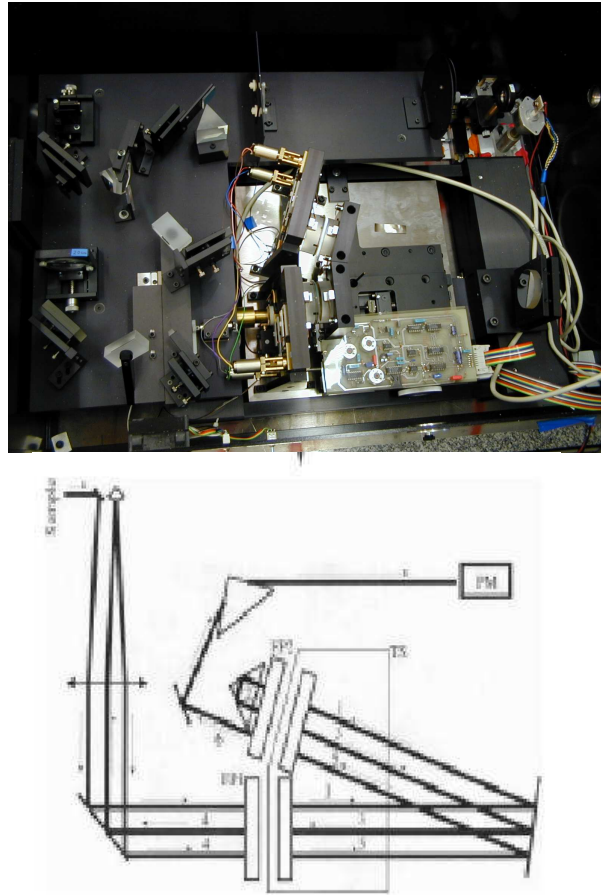


Fig 13. Imagen y esquema del interferómetro tipo tándem Fabry-Pérot empleado experimentalmente en las medidas de espectroscopía Brillouin.

Goniómetro

Mediante un doble goniómetro es posible hacer barridos automáticos de los ángulos sagital y azimutal con precisiones de 0.1° . El sistema utiliza dos motores marca Oriel gobernados por un programa informático conectado con el software de adquisición de datos, lo que permite realizar experimentos sin tiempos muertos de medida. Variando el ángulo sagital se puede obtener información de la velocidad de la onda de superficie para diferentes valores de $k \times h$; por otro lado, variando el ángulo azimutal se pueden determinar anisotropías de la muestra. Además, el sistema está contenido en un posicionador XYZ que permite ajustar la posición del portamuestras.

2.2.3.- Propiedades elásticas.-

Las propiedades elásticas de un material se pueden dividir en propiedades macroscópicas, como el módulo de Young (E), el módulo de compresión o “bulk” (K), el módulo de compresibilidad (K^{-1}), el módulo de cizalla o “shear” (G) y el radio de Poisson (ν); o en propiedades microscópicas, representadas por los tensores de constantes elásticas s_{ijkl} y c_{ijkl} . Estas últimas se refieren especialmente a las propiedades de cristales individuales que conforman el material. La ley de Hooke establece que existe una proporcionalidad lineal entre la deformación y la tensión aplicada en el caso de pequeñas deformaciones⁴¹

$$T_{ij} = c_{ijkl} D_{kl} \quad (2.10)$$

$$D_{kl} = s_{ijkl} T_{ij} \quad (2.11)$$

donde T_{ij} y D_{kl} representan los tensores de tensión y deformación respectivamente.

Las propiedades elásticas de un material se definen normalmente por el tensor de rango cuatro c_{ijkl} . Este tensor se transforma en una matriz simétrica 6 x 6 mediante varias propiedades de simetría⁴² y utilizando la contracción de índices introducida por Voigt⁴³, cumpliéndose la relación

$$c_{ik} s_{kj} = I_{ij} \quad (2.12)$$

donde c_{ik} y s_{kj} son las matrices (6 x 6) de constantes elásticas e I_{ij} la matriz identidad.

Materiales isótropos y policristalinos: aproximación Voigt-Reuss-Hill.

En el estudio de las propiedades elásticas hay que tener en cuenta que, dependiendo de las técnicas de depósito empleadas y de las condiciones en las que se realiza, el carácter cristalino inicial del material puede verse alterado. El crecimiento del material, por ejemplo, puede verse favorecido en una dirección privilegiada, mostrando cierto grado de textura, o por el contrario mostrar un carácter totalmente amorfo. Por ello, será

necesario obtener el valor de las constantes elásticas efectivas del material, según las propiedades estructurales que muestre tras el depósito.

En el cálculo de las propiedades elásticas efectivas de materiales policristalinos es necesario considerar el material como un agregado de cristales. En 1928 W. Voigt⁴³ propuso un promedio de las constantes elásticas expresando la tensión en términos de una deformación constante y uniforme en un monocristal. Por otra parte, A. Reuss⁴⁴ en 1929 expresó la deformación en función de una tensión constante y uniforme. Aplicando estas condiciones se obtienen unas expresiones para el módulo de compresión K y el de cizalla G. Por una parte, los promedios Voigt de las constantes K_V y G_V vienen determinados en función de la matriz c_{ij} ; por otro lado, los promedios Reuss, K_R y G_R , están dados en función de la matriz s_{ij} . Las expresiones generales para K y G son

$$K_V = \frac{1}{9}(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + \frac{2}{9}(c_{12} + c_{23} + c_{13}) \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{K_R} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{13}) \quad (2.14)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - \frac{1}{15}(c_{12} + c_{23} + c_{13}) + \frac{1}{5}(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - \frac{4}{15}(s_{12} + s_{23} + s_{13}) + \frac{3}{15}(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \quad (2.16)$$

Las aproximaciones de Voigt y Reuss constituyen una estimación máxima y mínima de las constantes elásticas efectivas de un material isotropizado. A partir de estas ecuaciones generales se pueden obtener las ecuaciones de los módulos elásticos para las diferentes estructuras cristalinas, teniendo en cuenta el número de constantes linealmente independientes y las relaciones existentes entre ellas. En la Tabla 2.1 se muestra las características para las estructuras cúbica, hexagonal y trigonal, que han sido empleadas en este trabajo

Tabla 2.1.-Relación entre las constantes elásticas y los diferentes tipos de estructuras cristalinas. Las constantes elásticas dentro de la matriz 6 x 6 que no han sido nombradas toman valor 0, teniendo en cuenta que la matriz es simétrica respecto a la diagonal.

	Constantes independientes	Constantes elásticas									
		c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	c ₁₄	c ₂₃	c ₂₂	c ₃₃	c ₄₄	c ₅₅	c ₆₆
cúbico	c ₁₁ , c ₁₂ , c ₄₄			c ₁₂	0	c ₁₂	c ₁₁	c ₁₁		c ₄₄	c ₄₄
hexagonal	c ₁₁ , c ₁₂ , c ₁₃ , c ₃₃ , c ₄₄				0	c ₁₃	c ₁₁			c ₄₄	$\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$
trigonal	c ₁₁ , c ₁₂ , c ₁₃ , c ₁₄ , c ₃₃ , c ₄₄					c ₁₃	c ₁₁			c ₄₄	$\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$

R. Meister y L. Peselnick⁴⁵ calcularon las expresiones de los módulos K y G para las simetrías tetragonal, hexagonal y trigonal basándose en principios variacionales que Z. Hashin y S. Shtrikman⁴⁶ habían aplicado a las propiedades elásticas de cristales agregados para una simetría cúbica y también para policristales⁴⁷. En la Tabla 2.2 se muestran las expresiones empleadas en este trabajo.

Tabla 2.2.-Expresiones para los módulos de bulk y shear, en las aproximaciones Voigt y Reuss, en función de las constantes elásticas para diferentes tipos de simetrías.

	cúbico	trigonal y hexagonal (c₁₄ = 0)
K_V	$\frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$	$\frac{1}{9}(2c_{11} + 2c_{12} + c_{33} + 4c_{13})$
K_R		$\frac{C^2}{M}$
G_V	$\frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})$	$\frac{1}{30}(12c_{66} + 12c_{44} + M)$
G_R	$\frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{3(c_{11} - c_{12}) + 4c_{44}}$	$\frac{5}{2} \left[\frac{C^2(c_{44}c_{66} - c_{14}^2)}{(c_{44} + c_{66})C^2 + 3K_V(c_{44}c_{66} - c_{14}^2)} \right]$
C²		$(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2$
M		$c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$

Con los valores de los módulos de compresión y cizalla se pueden calcular las constantes elásticas efectivas de un material con estructura cúbica y elásticamente isótropo, donde tenemos dos constantes independientes, en cada una de las aproximaciones mediante las relaciones

$$c_{11}^a = K_a + \frac{4}{3}G_a \quad (2.17)$$

$$c_{44}^a = G_a \quad (2.18)$$

$$c_{12}^a = c_{11}^a - 2c_{44}^a \quad (2.19)$$

donde a representa el tipo de promedio referido, Voigt o Reuss.

Para obtener el valor final de las constantes elásticas efectivas se toma el promedio Hill o promedio VRH, que se calcula como la media aritmética de los promedios de Voigt y Reuss

$$c_{ij}^H = \frac{1}{2}(c_{ij}^R + c_{ij}^V) \quad (2.20)$$

Esta relación fue obtenida por H. Neerfeld⁴⁸ y R. Hill⁴⁹ como la mejor aproximación para las constantes elásticas efectivas de un material policristalino e isotrópico y la que mejor se relacionaba con los datos experimentales. Existen otros modelos para calcular las constantes elásticas efectivas de un material, como el desarrollado por J.D. Eshelby⁵⁰ y E. Kröner⁵¹, pero son mucho más complejos de tratar matemáticamente.

2.2.4.- Simulaciones.-

Con el objetivo de comparar los resultados experimentales con los valores de las constantes elásticas del material se han realizado simulaciones teóricas del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie. En el marco de una colaboración, se han empleado programas de simulación desarrollados por A.G. Every, de la Universidad de Witwatersrand, Johannesburgo, Sudáfrica. Estos programas⁵², basados en la teoría de la elasticidad, emplean funciones de Green para obtener una simulación de la intensidad de luz dispersada en un opaco debido al fenómeno de corrugación de superficie. Su funcionamiento está basado en el hecho de que la sección eficaz de scattering es proporcional al desplazamiento de las partículas a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la muestra³⁶. Conocidas las constantes

elásticas y densidades del material y del sustrato, es posible simular el comportamiento de la onda de superficie en función de parámetros como el $k \times h$ o el ángulo azimutal en la geometría de dispersión elegida.

2.3.- Técnicas de caracterización.-

2.3.1.- Estructural y morfológica. Rayos X.-

Se denominan rayos X a las radiaciones del campo electromagnético con longitudes de onda entre los 0.1 y 10 nm. Descubiertos por W. Röntgen⁵³ en 1895, se producen a nivel de la órbita electrónica, principalmente por la desaceleración de los electrones. Los rayos X se generan normalmente en los llamados tubos de rayos X, que consisten en un filamento (ánodo) que genera los electrones que chocan contra un blanco metálico (cátodo) de un cierto material según la longitud de onda que se quiera generar, produciendo la llamada radiación de frenado. En grandes instalaciones como los sincrotrones se generan rayos X por la aceleración normal de los electrones al girar en el anillo, produciendo un espectro continuo de emisión.

Existen diferentes técnicas de caracterización que emplean rayos X como la difracción, reflectividad, EXAFS o XPS entre otras.

2.3.1.1.- Reflectividad de rayos X.-

La reflectividad de rayos X (XRR, X Ray Reflectivity), es una técnica no destructiva que se emplea para conocer propiedades morfológicas de las láminas delgadas tales como el grosor, la rugosidad o la densidad.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la frontera (intercara) entre dos materiales de diferentes densidades electrónicas o distintos índices de refracción se produce la división del haz inicial en uno transmitido y otro reflejado según la ley de Snell.

El índice de refracción de un material viene dado por

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.21)$$

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2 N_A \rho}{2\pi} \frac{Z + \Delta f'}{M} \quad (2.22)$$

$$\beta = \frac{r_0 \lambda^2 N_A \rho}{2\pi} \frac{\Delta f''}{M} \quad (2.23)$$

donde ρ es la densidad del material, $r_0 = 2.818 \cdot 10^{-5}$ Å el radio de Bohr, λ la longitud de onda incidente, Z el número de electrones, M la masa molar y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ el número de Avogadro. $\Delta f''$ y $\Delta f'$ son correcciones de la dispersión anómala del factor de difusión atómico⁵⁴.

Para índices de refracción menores que el del aire ($n_{\text{aire}} = 1$) existe el llamado ángulo crítico (θ_c) a partir del cual se produce la reflexión total cuando el ángulo incidente es menor que dicho ángulo crítico, $\theta_i < \theta_c$

$$\cos(\theta_c) = \frac{n_2}{n_1} \rightarrow \theta_c = \sqrt{2n_2} \quad (2.24)$$

Esta relación se obtiene de la ley de Snell si se toma el aire como medio incidente ($n_{\text{incidente}} \equiv n_1$).

El ángulo crítico en un material se define también como

$$\theta_c = \sqrt{\frac{4\pi\rho_e r_0}{k^2}} \quad (2.25)$$

donde k es el vector de onda y ρ_e es la densidad electrónica.

Para longitudes de onda en el orden de los rayos X casi todos los materiales tienen índices de refracción menores que el del aire. El valor de δ es del orden de 10^{-5} , por lo que el índice de refracción es ligeramente menor a 1 y el ángulo crítico para la mayoría de materiales está comprendido entre 0.1 y 0.6 °⁵⁵.

Inciendiendo sobre la lámina delgada con ángulos mayores que el ángulo crítico se consigue que parte del haz se transmita a la lámina. Las reflexiones en las interfases interfieren, formando las llamadas franjas de Kiessig, cuya periodicidad está relacionada con el grosor y el índice de refracción de la lámina. Además, como se

observa en la Figura 2.14, se puede obtener información de la rugosidad de la lámina por las modulaciones de los picos de interferencia Kiessig.

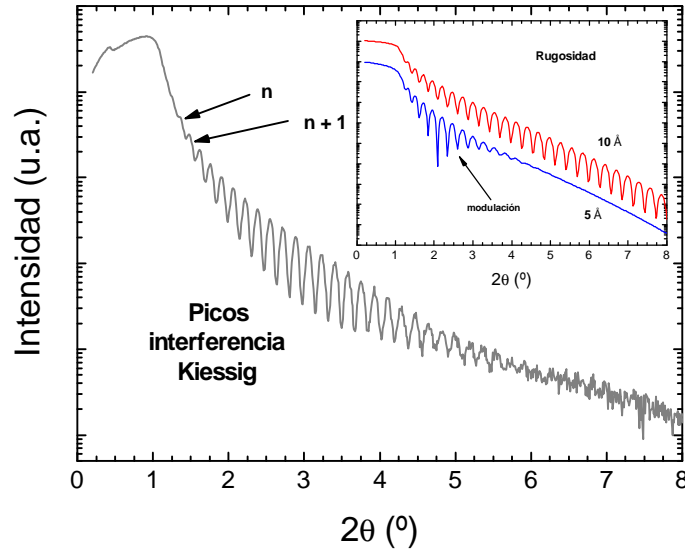


Fig 2.14.-Difractograma de reflectividad de rayos X de una muestra de unos 80 nm de grosor. En la figura interna se muestra el efecto de la rugosidad superficial en los picos de interferencia Kiessig.

Cálculo del grosor de láminas delgadas mediante XRR

El ángulo en el que aparecen las interferencias Kiessig se relaciona con el grosor y el índice de refracción por la ecuación de Bragg

$$2d\sqrt{\sin^2(\theta_m) - \sin^2(\theta_c)} = m\lambda \quad (2.26)$$

donde d es el grosor de la lámina, θ_m el ángulo en el que aparece el pico de interferencia de orden m , que es un entero, y λ la longitud de onda del haz incidente. Tomando la aproximación de ángulos pequeños se obtiene finalmente

$$\theta_m^2 - \theta_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \quad (2.27)$$

De esta relación se obtienen fácilmente los valores del grosor y del ángulo crítico representando el cuadrado del ángulo del pico Kiessig de interferencia, $(\theta_m)^2$, en función del orden de interferencia, m . Ajustando los datos de esta representación a una parábola se pueden calcular los valores del grosor y del ángulo crítico.

Inicialmente se tienen tres incógnitas: θ_c , d y m' , que son respectivamente el ángulo crítico, el grosor y el desfase en el orden de interferencia m . Escribiendo la ecuación 2.27 como

$$\theta_m^2 = P_1 + (m + P_2)^2 \left(\frac{\lambda}{2P_3} \right)^2 \quad (2.28)$$

$$P_1 = \theta_c^2 \quad P_2 = m' \quad P_3 = d \quad (2.29)$$

siendo $[(\theta_m)^2, m]$ equivalentes a $[y, x]$. Escribiendo la ecuación 2.28 en forma de parábola se obtiene que los valores del grosor y del ángulo crítico vendrán dados por

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} \quad (2.30)$$

$$\theta_c = \sqrt{C - \frac{B}{2}} \quad (2.31)$$

donde A , B y C son los parámetros del ajuste de los datos experimentales a una parábola

$$y = Ax^2 + Bx + C \quad (2.32)$$

Según las ecuaciones de Fresnel³⁹ para los coeficientes de reflexión, la reflectividad R se reduce con el ángulo de difracción en la forma

$$R \approx \left(2 \frac{\theta_i}{\theta_c} \right)^{-4} = \left(2 \frac{K_i}{K_c} \right)^{-4} \quad (2.33)$$

$$K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.34)$$

siendo θ_i el ángulo incidente y K el momento transferido. Para una interfase rugosa el decaimiento de la reflectividad será mucho más abrupto que el de una superficie perfecta, dado por la relación de Fresnel.

Se producirá este efecto de reflexión-transmisión en cada interfase con distinto índice de refracción que se encuentre en la lámina delgada, por lo que es posible medir las propiedades en láminas compuestas por varios materiales así como en multicapas.

Densidad

Es posible obtener la densidad del material mediante un diagrama de reflectividad. La parte real del índice de refracción de un material compuesto de varios elementos viene dada por⁵⁶

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{r_0 \lambda^2 N_A}{2\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{M_j} (Z_j + \Delta f_j') \quad (2.35)$$

De los valores experimentales se pueden obtener tanto el grosor como el ángulo crítico. A partir de las ecuaciones () y () se puede llegar a una relación de la densidad del material en función de su ángulo crítico

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{r_0 N_A}{\pi} \rho \frac{\sum_j X_j (Z_j + \Delta f_j')}{\sum_j X_j M_j}} \quad (2.36)$$

2.3.1.2.- difracción de rayos X.-

La difracción de rayos X (XRD, X Ray Diffraction) se produce por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X al ser dispersado por un conjunto de planos paralelos al plano de difracción de un sólido cristalino a un cierto ángulo de incidencia.

La difracción de rayos X proporciona diferentes propiedades estructurales de un material como la cristalinidad, la orientación, identificación de fases o el tamaño de grano cristalino. Utilizando la fórmula de Scherrer⁵⁷ para la longitud de coherencia (L_c) se puede obtener el tamaño promedio del grano cristalino en una determinada orientación $\{hkl\}$ mediante el valor de la anchura a media altura del pico de difracción (hkl)

$$L_c = \frac{K\lambda}{B(2\theta)\cos(\theta)} \quad (2.37)$$

donde $B(2\theta)$ es la anchura a media altura del pico de difracción situado en 2θ , λ la longitud de onda incidente y K es la constante Scherrer, típicamente igual a 0.94, aunque varía ligeramente según la estructura cristalina y el plano (hkl) ⁵⁸. La longitud de coherencia de los planos de Bragg es una estimación válida del tamaño promedio de los granos cristalinos.

Configuración experimental

Las medidas experimentales de difracción de rayos X se realizaron en la configuración geométrica de Bragg-Brentano (θ - 2θ) (Figura 2.15), donde el haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie de la muestra. En esta configuración aparece un pico de difracción cuando el momento transferido entre el haz incidente y el difractado coincide con un vector de la red recíproca. En esta situación, la longitud de coherencia es un promedio del tamaño de grano en la dirección

paralela al momento transferido, en nuestro caso, en la dirección perpendicular a la lámina delgada.

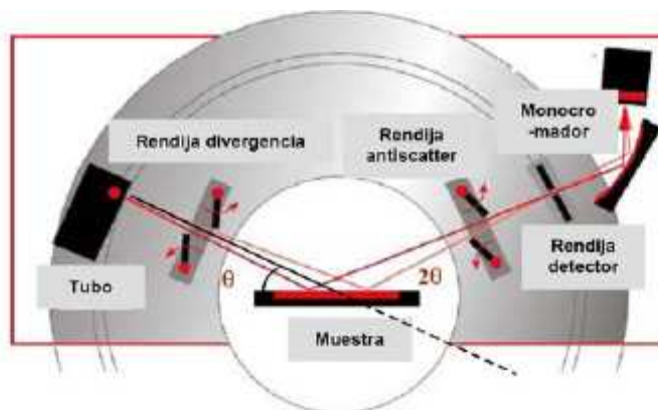


Fig 2.15.-Configuración experimental empleada para las medidas de difracción y reflectividad de rayos X.

Equipo experimental

Tanto las medidas de difracción como de reflectividad de rayos X se realizaron en un difractómetro de alta resolución Bruker AXS D8 Discover (Figura 2.16) perteneciente al servicio de rayos X del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. El difractómetro utiliza un tubo de rayos X cerámico con un ánodo de fuente de Cu ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$) para generar los rayos X. El equipo dispone de un monocromador del haz incidente formado por un cristal de Ge (220) para eliminar las líneas secundarias ($K_{\alpha 2}$ y K_{β} procedentes del Cu y $L_{\alpha 1}$ y $L_{\alpha 2}$ del W) producidas en la fuente de rayos X. Por otra parte, está equipado con un espejo de Göebel para obtener un haz paralelo y un absorbedor rotatorio que evita la saturación de los detectores. El equipo experimental posee dos tipos de detectores: un detector lineal de silicio LynxEyeTM, con una gran resolución espectral, que puede trabajar en modo 1D (abarca 2.7°) o en modo 0D (con una e-slit de 0.075 a 14 mm), y con un detector de centelleo Sol-X que es capaz de eliminar la señal de fluorescencia de varios elementos. Mediante un sistema de modificación de camino del haz (Pathfinder), se puede pasar de una configuración de alta resolución, que emplea un analizador de Ge (002), a una de alta intensidad, que emplea una rejilla variable (entre 3 y 0.1°).

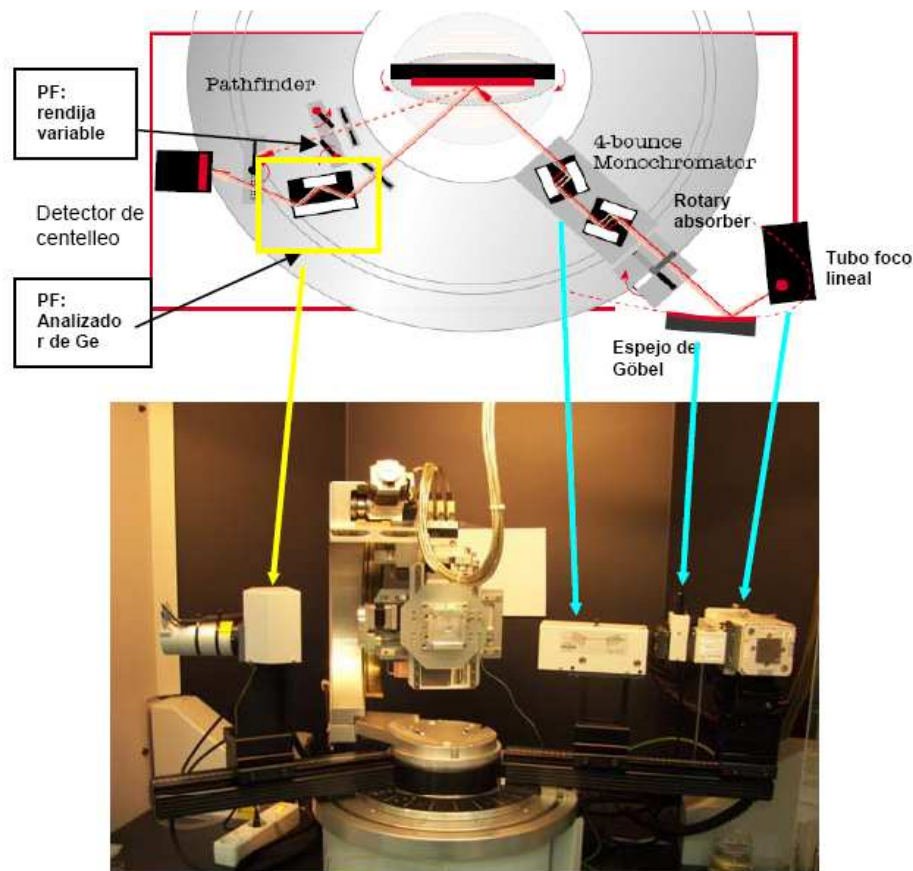


Fig 2.16.-Difractómetro de rayos X del servicio de rayos X del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

2.3.2.- Espectroscopías vibracionales.-

Las espectroscopías vibracionales proporcionan información química y estructural de cualquier material o compuesto químico mediante el estudio de las vibraciones de las moléculas y átomos que componen un material⁵⁹. Una molécula con n átomos posee $3n$ grados de libertad, de los cuales 3 son por traslaciones y 3 por rotaciones, por lo que quedan $3n - 6$ grados de libertad vibracionales, en los que las distancias interatómicas de la molécula pueden variar. Las frecuencias de vibración dependen del tipo de enlace entre los átomos y de la masa de los mismos.

Las principales técnicas de espectroscopía vibracional son la espectroscopía Raman y la espectroscopía de absorción infrarroja. Ambas técnicas proporcionan el mismo tipo de información, pero son complementarias ya que ciertos modos de vibración son inactivos en el infrarrojo y activos en Raman y viceversa. Las vibraciones activas en

Raman son aquellas que producen un cambio de polarizabilidad de la molécula, mientras que en infrarrojo serán activas las que produzcan un cambio de momento bipolar permanente.

2.3.2.1.- Raman.-

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización especialmente útil ya que no es destructiva, la muestra no requiere ningún tipo de preparación y, además, puede emplearse para sólidos, gases o líquidos. Se basa en el efecto Raman⁶⁰, que consiste en la dispersión inelástica de la luz. La mayoría de los fotones que inciden sobre un material son dispersados elásticamente (dispersión Rayleigh), con la misma frecuencia con la que incidieron. Una pequeña cantidad de fotones son dispersados inelásticamente, a diferentes frecuencias de las iniciales, debido a la interacción con las vibraciones de los átomos que componen el material generando fonones ópticos. Esta diferencia de frecuencia es igual a la frecuencia de los modos normales de vibración. La diferencia de frecuencia puede ser positiva, el fotón gana energía y se denominada dispersión anti-Stokes, o negativa, el fotón pierde energía, llamada dispersión Stokes.

Equipo experimental

El equipo experimental (Figura 2.17) está compuesto por haz láser incidente de Ar⁺-Kr⁺, con 514.5 nm de longitud de onda, de Spectra Physics, junto a un monocromador Jobin-Yvon HR 460. El haz incidente fue focalizado con un microscopio Olympus BX60M, con un objetivo capaz de conseguir desde 10 hasta 100 aumentos. Se utilizaron filtros holográficos Super-Notch-Plus, de Kaiser, para eliminar la señal Rayleigh y la señal se recoge finalmente mediante un detector CDD refrigerado mediante nitrógeno líquido.

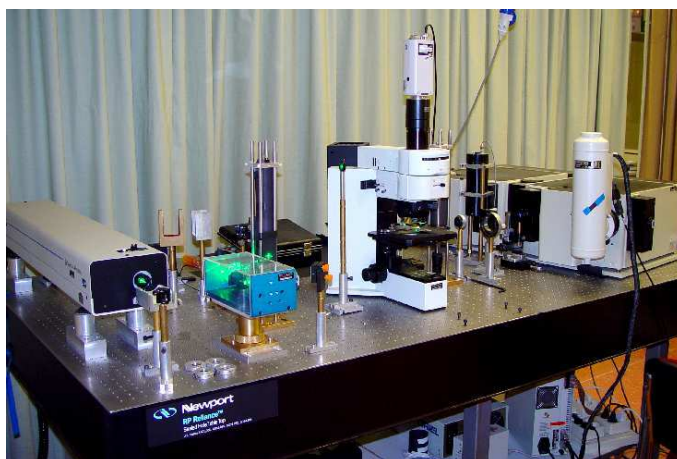


Fig 2.17.-Equipo experimental de espectroscopía Raman.

2.3.2.2.- Infrarrojo.-

La espectroscopía de absorción infrarroja consiste en la activación de los modos de vibración por la absorción de fotones con energías en el rango del infrarrojo. El rango de energías del infrarrojo se divide en lejano (entre 10 y 400 cm^{-1}), medio (entre 400 y 4000 cm^{-1}) y cercano (por encima de 4000 cm^{-1}). Los espectrómetro de infrarrojo pueden ser dispersivos, que utilizan una red de difracción, o de transformada de Fourier (FT-IR).

Los FR-IR emplean un interferómetro Michelson⁶¹ y la transformada Fourier para obtener la señal de absorción infrarroja. El haz infrarrojo generado pasa por un divisor de haz con el objetivo de tener dos haces incidentes sobre la muestra. Cada uno de los haces pasa por uno de los espejos de los que está compuesto el interferómetro. Uno de los espejos es fijo y el otro móvil, de tal forma que se puede provocar una diferencia de camino óptico entre los dos haces. Estos inciden sobre la muestra y se obtiene un patrón de interferencia en función del desfase (que es la diferencia de desplazamiento del espejo móvil con respecto a la posición intermedia) también llamado interferograma. Cuánto mayor sea el desplazamiento del espejo móvil mejor será la resolución espectral. Mediante la transformada Fourier se pasa de la señal de intensidad en función del tiempo a estar en función de la frecuencia.

Las principales ventajas del FT-IR son su rapidez en la adquisición, un interferograma se obtiene en unos segundos, y su exactitud, se pueden combinar varios interferogramas para reducir el error.

Equipo experimental

Se ha empleado un modelo Varian 660-IR FT-IR Spectrometer, capaz de medir en el rango entre el intervalo cercano y el lejano.

2.3.3.- Análisis composicional por haces de iones.-

Las técnicas de análisis mediante bombardeo de iones⁶² IBA (Ion Beam Analysis) a altas energías son de las herramientas más poderosas para conocer la composición y la estructura de materiales. Estas técnicas aportan información sobre el grosor de las capas, distribución en profundidad de la composición y estructura superficial. Una de sus ventajas es que no necesita una preparación previa y que la interpretación de los resultados es rápida y directa. Entre sus inconvenientes destaca que las técnicas con haces de iones no permiten conocer el estado químico y que la resolución en profundidad no es buena a partir de 20 nm. Entre las técnicas IBA destacan el RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), PIXE (Proton Induced X-ray Emission) y NRA (Nuclear Reaction Analysis).

En este trabajo se han empleado técnicas de RBS y ERDA para conocer la composición y estructura de diferentes tipos de láminas delgadas. Ambas técnicas son semejantes y complementarias, mientras que el RBS es especialmente indicado para obtener información de composición de elementos más pesados que el sustrato, el ERDA es especialmente indicado para detectar elementos más ligeros que el sustrato. Otra de las diferencias entre ambas técnicas es el ángulo de incidencia del haz. La técnica de RBS se realiza normalmente con una incidencia normal sobre la muestra y se recogen las partículas retrodispersadas a ángulos entre 180 ° y 160 ° con respecto al de incidencia, mientras que en ERDA se emplea una incidencia rasante y también un ángulo pequeño de detección, ver Figura 2.18.

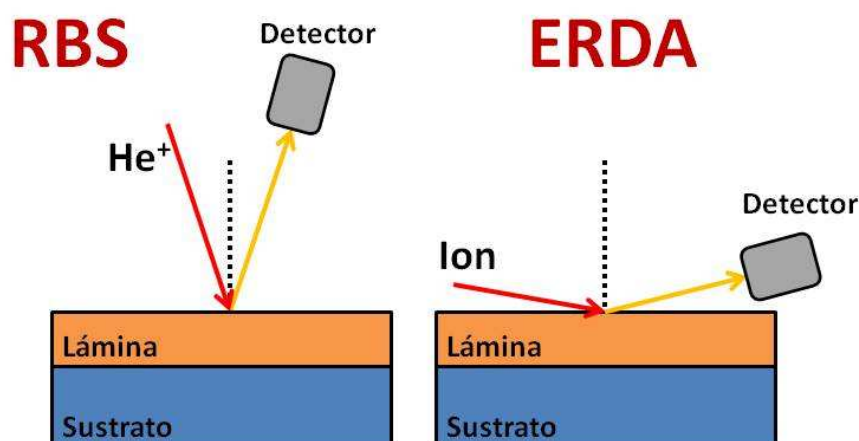


Fig 2.18.-Ángulos de incidencia característicos de las técnicas RBS y ERDA.

Equipo experimental

Los experimentos con haces de iones se han llevado a cabo en el Centro de Microanálisis de Madrid (CMAM). Los iones son generados por dos tipos de fuente diferentes⁶³. Por un lado, la fuente de Duoplasmatrón produce principalmente iones de H y He mediante descargas sobre gases y mediante pulverización catódica se producen iones por el bombardeo con iones de Cs sobre blancos de casi cualquier material. Tras la fuente de iones se emplea un acelerador electrostático tipo tándem diseñado por High Voltage Engineering Europe (HVEE). Además, dispone de un multiplicador tipo Cockroft-Walton con el que es capaz de alcanzar una tensión de 5 MV.

La línea experimental de la técnica de RBS dispone de un goniómetro de cuatro ejes y dos detectores de silicio, un fijo y otro móvil, al cual se le puede variar el ángulo sólido de detección.

Por otro lado, la línea de ERDA ToF dispone de un goniómetro de tres ejes para situar las muestras. El microscopio de tiempo de vuelo (ToF, Time of Flight) se encuentra situado a 40° del haz y es capaz de determinar la energía, mediante un detector de estado sólido, y el tiempo de vuelo de las partículas mediante dos estaciones de tiempo regulables en distancia, como se muestra en la Figura 2.19. Las partículas al pasar generan una señal que es convertida en pulsos con alturas proporcionales al tiempo de paso entre las estaciones. Mediante el software especializado es posible relacionar la energía al tiempo de vuelo de cada partícula.



Fig 2.19.-Estaciones de tiempo de vuelo de la línea de ERDA ToF del Centro de Microanálisis de Madrid.

2.3.2.1.- RBS.-

La técnica RBS se basa en la colisión elástica entre las partículas ligeras cargadas del haz y los átomos del blanco (material), y en la detección de los proyectiles que son retrodispersados tras la colisión. Es especialmente útil para detectar elementos más pesados que los del sustrato, aunque es posible obtener información de casi todo tipo de elementos. Para láminas delgadas se puede obtener información sobre la composición química, el grosor y los perfiles de concentración de los diferentes elementos que la compongan.

La energía de la partícula dispersada en el proceso de colisión viene dada por la interacción de Coulomb que se produce con el ion incidente

$$E = \frac{\left(M_0 \cos(\theta) + \sqrt{M_1^2 - M_0^2 \sin^2(\theta)}\right)^2}{(M_0 + M_1)^2} E_0 \quad (2.38)$$

donde M_0 y E_0 son la masa y la energía del ion incidente, M_1 la del átomo con el que colisiona y θ el ángulo en el que ha sido dispersada. Cuando la colisión se produce a cierta profundidad de la lámina existe una ligera pérdida de energía por el hecho de atravesar el material.

El número total de partículas detectadas N viene dada por

$$N = \sigma \Omega Q N_t \quad (2.39)$$

donde Ω es el ángulo sólido que abarca el detector, Q el número total de iones incidentes, N_t el número de átomos del blanco por unidad de área y σ es la sección eficaz dada por

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (2.40)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_0^2 Z_1^2 e^4}{4E^2 \sin^4(\theta)} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_0}{M_1} \sin(\theta) \right)^2} + \cos(\theta) \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_0}{M_1} \sin(\theta) \right)^2}} \quad (2.41)$$

Para el tratamiento y análisis de datos se empleó el código RBX, desarrollado por Endre Kótai, del KFKI Research Institute for Particles and Nuclear Physics, perteneciente a la Academia de Ciencias de Hungría.

En la Figura 2.20 se muestra un espectro tipo obtenido mediante la técnica RBS, donde se observa como aparecen los distintos elementos que componen la muestra dependiendo de su masa y su posición relativa en la muestra.

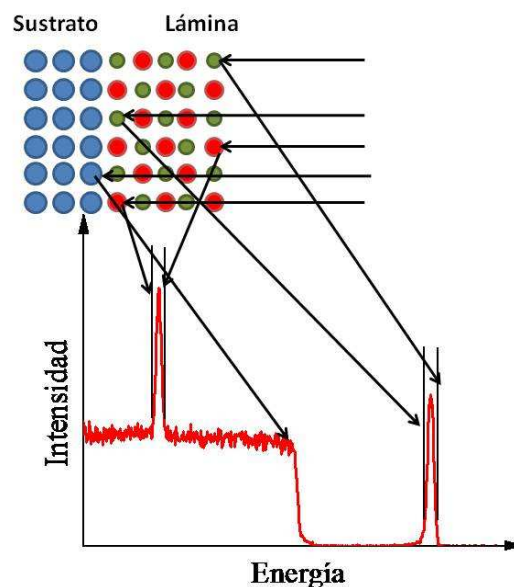


Fig 2.20.-Espectro típico de RBS, aplicado en energías de resonancia de ciertos elementos (NRERS)

2.3.2.2.- ERDA ToF.-

La técnica ERDA es especialmente indicada para analizar elementos ligeros. Normalmente se emplean iones pesados y la incidencia sobre la muestra se realiza a ángulos rasantes con el objetivo de aumentar la señal. A diferencia del RBS sí es una técnica que puede ser destructiva, aunque normalmente no tiene incidencia, pero a la vez da mayor información en profundidad de la composición de la muestra.

La configuración de ERDA con un telescopio de tiempo de vuelo (TOF) permite medir tanto la energía como el tiempo de las partículas arrancadas mediante el empleo de dos estaciones de tiempo, separadas una cierta distancia, donde se generan electrones secundarios al paso de las partículas.

A partir de la ecuación 2.38 y teniendo en cuenta que la masa del ion incidente es mayor que las de los componentes de la muestras, $M_0 > M_1$ se tiene que

$$E = \frac{4M_0M_1}{(M_0 + M_1)^2} \cos^2(\theta) E_0 \quad (2.42)$$

La sección eficaz se transforma en

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_0^2 Z_1^2 e^4}{4(4\pi\epsilon_0)^2 E_0^2 \cos^3(\theta)} \left(\frac{M_0 + M_1}{M_1} \right) \quad (2.43)$$

El empleo del telescopio de vuelo permite medir simultáneamente la energía y la velocidad de la partícula arrancada, pudiéndose calcular la masa de la partícula a partir de estos resultados mediante la relación

$$v_1 = \frac{L}{T_A - T_B} \quad (2.44)$$

$$M_1 = \frac{2E_1}{v_1^2} \quad (2.45)$$

Para calcular el número de partículas de cada uno de los elementos que componen la muestra es necesario tener en cuenta el número de partículas detectadas. Para un elemento i el número de partículas viene determinado por la ecuación

$$N_i = \sigma_i c_i \Omega N_0 \quad (2.46)$$

donde σ_i y c_i son la sección eficaz y concentración de elemento i .

La proporción de un elemento en la muestra se determina mediante la relación

$$\chi_i = \frac{c_i}{c_T} \quad (2.47)$$

donde c_T es la concentración total. Hay que tener en cuenta la condición

$$\sum_i \chi_i = 1 \quad (2.48)$$

Finalmente se obtiene la relación para c_i

$$c_i = \frac{N_i}{\sigma_i \Omega N_0} = \frac{1}{\alpha \Omega N_0} \frac{N_i}{Z_i^2} \left(\frac{M_i}{M_0 + M_i} \right)^2 \quad (2.49)$$

donde se ha definido α como una constante del experimento en la que intervienen las características del ion incidente, el ángulo de colisión, la energía inicial y el ángulo sólido del detector

$$\alpha = \frac{Z_0^2 e^4 \Omega}{4(4\pi\epsilon_0)^2 E_0^2 \cos^3(\theta)} \quad (2.50)$$

$$c_T = \sum_i c_i = \frac{1}{\alpha \Omega N_0} \sum_i \frac{N_i}{Z_i^2} \left(\frac{M_i}{M_0 + M_i} \right)^2 \quad (2.51)$$

sustituyendo en la ecuación 2.47 nos queda finalmente que

$$\chi_i = \frac{\frac{N_i}{Z_i^2} \left(\frac{M_i}{M_0 + M_i} \right)^2}{\sum_j \frac{N_j}{Z_j^2} \left(\frac{M_j}{M_0 + M_j} \right)^2} \quad (2.52)$$

Para el tratamiento y análisis de datos se empleó el software TOF Measure, desarrollado por Victo Joco, perteneciente al CMAM. En la figura 2.21 se muestra un espectro típico de ERDA ToF.

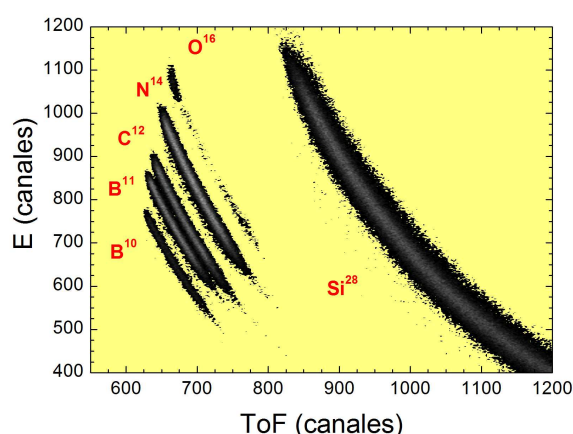


Fig 2.21.-Espectro típico de ERDA ToF de una muestra de BCN. Se distinguen las composiciones de los isótopos del B.

2.3.4.- Microscopias.-

Los microscopios electrónicos emplean haces de electrones a altas velocidades para formar la imágenes de las muestras estudiadas⁶⁴. El primer microscopio electrónico fue desarrollado por los científicos alemanes M. Knoll y E.A. Ruska en 1931, basándose en la teoría onda-partícula del electrón, introducida por L. de Broglie. Los microscopios electrónicos se utilizan principalmente para obtener información sobre las propiedades estructurales, morfológicas y de composición.

En un microscopio electrónico se genera el haz mediante un cañón de electrones. Los electrones son acelerados a altas velocidades mediante una rejilla polarizada positivamente y focalizados mediante lentes magnéticas. Es necesario que trabajen en alto vacío para evitar las pérdidas debido a la absorción de electrones por el aire. En la interacción del haz de electrones con la muestra se producen todo tipo de transiciones electrónicas, desde generación de rayos X a electrones secundarios o Auger entre otros. Los diferentes tipos de microscopios electrónicos se diferencian en el tipo de transición que detectan y que posteriormente emplean para formar las imágenes; además, determinará las propiedades que pueden ser observadas.

En este trabajo se han realizado experimentos con microscopios de barrido (SEM) y transmisión (TEM), que emplean los electrones secundarios para formar las imágenes. Estos tienen energías por debajo de los 100 eV.

Por otro lado, la nueva generación de microscopios, llamados de campo cercano, permite alcanzar resoluciones de tamaño atómico, del orden de décimas de Å. El STM y el AFM utilizan la interacción entre átomos para formar imágenes. La interacción se produce entre la punta que forma la sonda del microscopio y los átomos del material. Por un lado, el STM emplea las corrientes túnel generadas en la interacción, mientras que el AFM emplea las fuerzas de repulsión generadas entre la punta y la muestra.

En este trabajo se han realizado medidas con un microscopio AFM.

2.3.4.1.- SEM.-

El microscopio electrónico de barrido, Scanning Electron Microscope (SEM), utiliza unas bobinas deflectoras, Figura 2.22, para desplazar el haz a través de la muestra y formar las imágenes mediante la detección de los electrones secundarios. Este tipo de microscopios tienen una resolución de entre 3-20 nm. El número de electrones secundarios generados dependerá de la energía incidente del haz (normalmente el haz es acelerado por campos entre 1 y 40 keV) del material y de la forma de la superficie de la muestra.

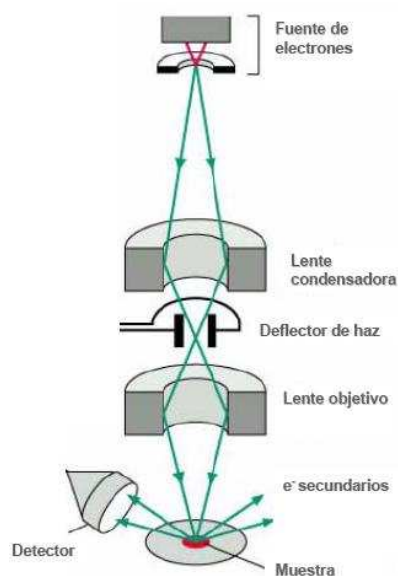


Fig 2.22.-Esquema simplificado de un microscopio electrónico de barrido.

El contraste de las imágenes SEM se debe a la morfología de la superficie o a un cambio de material⁶⁴, debido a lo cual la información vertical no tiene sentido físico.

Otra de las características del SEM es la posibilidad de detectar la fluorescencia de rayos X producida al ocuparse huecos que se han formados en las capas internas. Esta técnica se conoce como EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), mediante la cual es posible conocer la composición química del material.

Entre los inconvenientes de esta técnica destaca la necesidad de que las muestras sean conductoras con el objetivo de eliminar el exceso de electrones generados.

Equipo experimental

Para la toma de imágenes y medidas de composición por EDX se ha empleado un microscopio de barrido modelo FE-SEM FEI Nova NANOSEM 230 (Figura 2.23) del grupo de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. El equipo utiliza un cañón de emisión de campo tipo Schottky como fuente de electrones, que favorece la focalización del haz. El sistema dispone de un detector vCD capaz de obtener imágenes de gran resolución a bajo vacío y muy bajos voltajes.



Fig 2.23.-Microscopio electrónico de barrido perteneciente al grupo de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Algunas medidas de EDX se han realizado con un microscopio modelo Hitachi S-3000N, perteneciente al Servicio Interdepartamental de Investigación, perteneciente a la Universidad Autónoma de Madrid. El equipo dispone de un analizador para EDX de Oxford Instruments modelo INCAx-sight.

2.3.4.2.- TEM.-

El microscopio electrónico de transmisión, Transmission Electron Microscope (TEM), se diferencia del SEM en que detecta los electrones que se transmiten a través de la muestra. Para aumentar la señal recibida, debido a que la absorción de electrones es muy alta, se emplean energías de haz incidente entre 80 y 400 keV, y grosores de muestra por debajo de los 20 nm. En la Figura 2.24 se muestra un esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión, donde se observan la fuente de electrones y las lentes magnéticas que se encargan de focalizar el haz de electrones.

Mediante este tipo de microscopio es obtener el diagrama de difracción de electrones del material y detectar la periodicidad entre los planos cristalinos que lo forman.

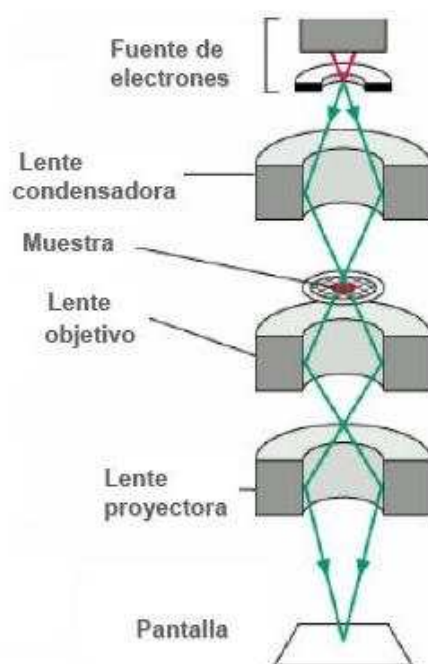


Fig 2.24.-Esquema simplificado de un microscopio electrónico de transmisión.

La microscopía de transmisión tiene una resolución más alta que la de barrido, ya que puede llegar al orden del Å, mediante correcciones de la aberración, en los equipos de alta resolución. Por el contrario, una de las desventajas es que las muestras requieren una preparación previa para poder observadas.

Equipo experimental

Las imágenes de TEM se realizaron con un microscopio modelo JEOL 2000 FXII (Figura 2.25), capaz de emplear hasta 200kV de potencia, del Servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. El sistema está equipado con una unidad de microanálisis (X-EDS), cámara CCD para la captura de imágenes y portamuestras de doble inclinación $\pm 45^\circ$.

El equipo experimental es capaz de realizar un análisis morfológico, tomar imágenes con resolución de 3 Å, hacer análisis composicional para elementos entre $7 < Z < 90$ y difracción de electrones (selección de área, microdifracción y difracción de haz convergente).



Fig 2.25.-Microscopio electrónico de transmisión perteneciente al Servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Preparación muestras

El proceso de preparación²⁹ de las muestras, mostrado en la Figura 2.26, consiste en los siguientes pasos:

- 1) Las muestras se cortan en dos trozos de aproximadamente $5 \times 5 \text{ mm}^2$ y se limpian con acetona y metanol para eliminar las impurezas superficiales.
- 2) Los trozos se pegan con las superficies de la lámina enfrentadas mediante una mezcla de resina epoxy y un endurecedor y calentada a 130° C . Mediante distintos cortes de silicio del mismo tamaño se realiza un sándwich que contiene la muestra en el centro.

- 3) Mediante un cortador de discos ultrasónico, modelo Gatan 601, se realiza un corte en forma de cilindro y se recubre de un material de bronce que protegerá la muestra. Utilizando una cortadora de diamante se obtienen discos de 600 μm .
- 4) El disco se pega en una superficie y se realiza un adelgazamiento mecánico empleando lijas de distintos granos hasta que la muestra se ha reducido hasta un grosor inferior a 100 μm . La superficie se pule a espejo con pasta de diamante de 1 μm .
- 5) Mediante una pulidora cóncava, modelo Gatan 656, se adelgaza la muestra por la parte que no se ha pulido a espejo. De esta manera se obtendrá una “playa” de un grosor de aproximadamente 10 μm .
- 6) Finalmente se emplea un adelgazador iónico, modelo Fischione 1010, para finalizar el proceso de preparación. En esta etapa, un haz de Ar con una energía de 3-5 KeV incide en la muestra con un ángulo de 5° haciendo un agujero en la zona más adelgazada. Las zonas adyacentes serán suficientemente finas para que los electrones puedan pasar y proporcionen información estructural.

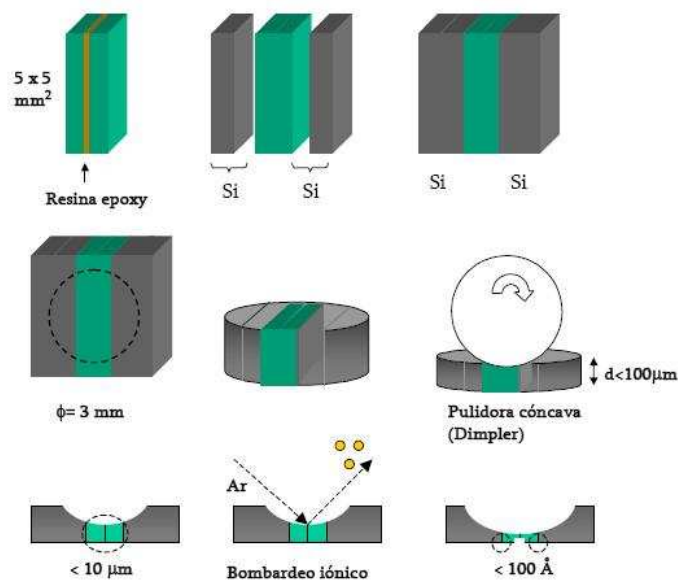


Fig 2.26.-Esquema del proceso de preparado de las muestras para TEM.

2.3.4.3.- AFM.-

El primer microscopio de fuerzas atómica, Atomic Force Microscope (AFM), fue diseñado por Binning, Quate y Gerber en 1986. Este tipo de microscopios utiliza la interacción entre las masas de los átomos que forman la punta y la muestra. La punta, normalmente con forma piramidal, está unida a una palanca o cantilever sobre el cual incide un haz láser. Las interacciones de la punta con la superficie de la muestra provocan el movimiento del cantilever y que el haz láser, que es detectado mediante fotodiodos, se refleje de diferentes maneras.

Existen diferentes métodos de medida, los principales son el modo contacto, donde la fuerza de repulsión entre la punta y la muestra se mantiene constante, y el modo dinámico, en el cual el cantilever vibra a su frecuencia de resonancia.

Entre las ventajas de los microscopios de campo cercano como el AFM destaca su alta resolución, dependiendo de la punta puede ser de hasta 10 nm, pueden funcionar en cualquier ambiente y su relativo bajo coste. Por el contrario, es necesario tener en cuenta los efectos de las puntas, que pueden generar artefactos en las imágenes. Frente a otro microscopio de campo cercano, como el STM, el AFM no alcanza resoluciones atómicas pero a cambio no es exclusivo de muestras conductoras para poder obtener las imágenes.

Equipo experimental

Las medidas de topografía mediante AFM se realizaron con un microscopio de Nanotec, mostrado en la Figura 2.27. El equipo emplea puntas comerciales Nanosensors PPP-NCH-w. Para el tratamiento de imágenes se empleó el software WSxM⁶⁵ de Nanotec.

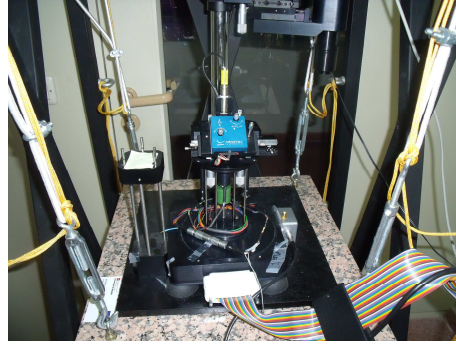


Fig 2.27.-Microscopio de fuerzas atómica.

Método autocorrelación

Un método para obtener información de las imágenes de microscopía SEM y AFM es calcular la autocorrelación de las imágenes. Mediante este cálculo es posible obtener información del ancho de grano promedio en la dirección paralela o “in plane” a la lámina. Esta operación evalúa la integral de convolución de una imagen multiplicada por sí misma pero desplazada una cierta distancia en los ejes X e Y. La imagen de autocorrelación G se define como

$$G(k_1, k_2) = \sum f(x, y)f(x + k_1, y + k_2) \quad (2.53)$$

donde $f(x, y)$ es la imagen inicial y k_1 y k_2 el desplazamiento en cada uno de los ejes X e Y con respecto al centro de la imagen. La imagen de autocorrelación consiste en un pico central a partir del cual se puede calcular el valor promedio del ancho de grano mediante el cálculo del FWHM. La función de autocorrelación también es útil para estudiar periodicidades en las imágenes.

CAPÍTULO 3

**ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE
LAS ONDAS ACÚSTICAS DE
SUPERFICIE EN LÁMINAS DE ORO
DEPOSITADAS A DIFERENTES
TEMPERATURAS DE SUSTRATO.-**

3.1.- Introducción.-

El oro es uno de los metales de transición más utilizados debido a que es el metal de mayor maleabilidad y ductilidad, además de ser prácticamente inerte. Debido a esta última propiedad y a su buena conductividad eléctrica es ampliamente empleado para aplicaciones electrónicas por su alta resistencia a la corrosión. Como es un metal blando se suele alejar con otros metales como plata o cobre para aumentar su dureza.

Entre otras aplicaciones, se utiliza como recubrimiento en satélites por ser un buen reflectante de luz infrarroja o como recubrimiento de materiales biológicos para SEM.

En los últimos tiempos se han extendido los estudios sobre las propiedades del oro. Se está estudiando la aplicación de nanopartículas de oro como catalizador de diferentes tipos de reacciones^{66,67}. El empleo de nanopartículas de oro se extiende a otros campos como la biología⁶⁸ debido a la biocompatibilidad del oro en pequeñas cantidades. Como se ha comentado anteriormente, el oro es ampliamente empleado en electrónica como recubrimiento en conexiones de circuitos integrados pero además, se han estudiando sus propiedades para su uso en dispositivos de nueva generación basados en espintrónica²². También es muy utilizado como componente funcional en sistemas micro/nano mecánicos (MEMS/NEMS), donde las propiedades mecánicas de láminas de oro tiene un papel importante, por lo que son ampliamente estudiadas^{69,70}. Estos dispositivos combinan propiedades eléctricas y mecánicas para aplicaciones como células de combustible⁷¹.

Se han empleado diferentes tipos de técnicas en el depósito de láminas delgadas y nanopartículas de oro como depósito por láser pulsado⁷² (PLD), electrodeposición⁷³ o sputtering⁷⁴. La utilización de técnicas de sputtering para el depósito de láminas delgadas de oro produce láminas policristalinas con estructura cúbica fcc, texturadas con los planos (111) contenidos en el plano del sustrato⁷⁵.

Las propiedades de láminas y nanopartículas de oro vienen determinadas principalmente por el tamaño del grano. Se han empleado diferentes técnicas como radiación iónica⁷⁶ o “annealing”⁷⁷ para cambiar el tamaño de grano cristalino tras el depósito. Normalmente el depósito de oro sobre sustratos de Si exige un depósito previo de otro metal para mejorar la adhesión con el sustrato, comúnmente Cr⁷⁸ aunque se emplean otros elementos como el V⁷⁹.

En este trabajo se estudia cómo el empleo de diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento cambia las propiedades de las láminas de oro depositadas mediante sputtering sobre sustratos de Si. En la literatura existen estudios sobre las propiedades de láminas de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. He y Shi⁸⁰ compararon las propiedades eléctricas en láminas delgadas depositadas por evaporación térmica a temperaturas de sustrato de 77 y 300 K. Obtuvieron que las muestras depositadas a temperaturas de sustrato por debajo de ambiente mostraban una resistencia eléctrica varios órdenes de magnitud menor que las depositadas a temperatura ambiente. Este resultado lo explican por la formación de una superficie continua a baja temperatura, frente a la formación de granos anchos y discontinuos a temperatura ambiente. Por otro lado Tanimoto⁸¹ estudió como cambia el tamaño de grano en láminas de oro depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato, observando que el tamaño de grano es mayor cuando se emplean temperaturas más altas; además, el tamaño de grano aumenta cuando las láminas son calentadas, a temperaturas de hasta 700 K, posteriormente al depósito. Además, hay que tener en cuenta la posible interacción entre la lámina de oro y el sustrato de Si. Existen también estudios sobre la formación de una interfase mezcla de Au/Si entre lámina y sustrato y cómo se ven afectadas las propiedades del sistema. Biskupek⁸² estudió la difusión de nanopartículas de oro en el sustrato de Si, mientras que Kuo y Clancy⁸³ realizaron un estudio teórico del comportamiento de diferentes compuestos de Au y Si. Otros estudios inciden en que la formación de la intercara se ve favorecida por el “annealing”⁸⁴.

3.2.- Preparación de las muestras.-

Para la realización de esta parte de la memoria se han depositado láminas delgadas de oro sobre sustrato de Si (001), empleando diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento. Se ha utilizado un blanco de oro de 99,95 % de pureza, suministrado por la sociedad Española de Metales Preciosos (SEMPSA). Partiendo de un vacío residual del orden de 10^{-7} mbar se depositaron muestras empleando temperaturas de sustrato entre 200 y 450 K, dejando que las muestras recuperaran la temperatura ambiente tras el depósito de forma natural. Las muestras objeto de estudio se depositaron a una presión de Ar de 5×10^{-3} mbar, con 10 W de potencia mediante una fuente DC. Se obtuvo una

tasa de depósito promedio de 2.7 nm/min. Es de hacer notar que a temperaturas de sustrato muy por encima de ambiente se obtienen ritmos por encima de 3 nm/min.

3.3.- Caracterización estructural y morfológica.-

3.3.1.- Reflectividad Rayos X.-

Los grosores de las láminas delgadas de oro que fueron objeto de estudio se han calculado a partir de medidas de reflectividad de rayos X. En la Figura 3.1 se muestran los diagramas de reflectividad de las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, donde se observa cómo el número de picos de interferencia Kiessig medidos disminuye al aumentar la temperatura de sustrato. Los pequeños picos de interferencia, correspondientes a la lámina de oro, son enmascarados por unos picos anchos procedentes de las interferencias producidas por lo que podría ser en una delgada interfase, formada entre el sustrato y la lámina.

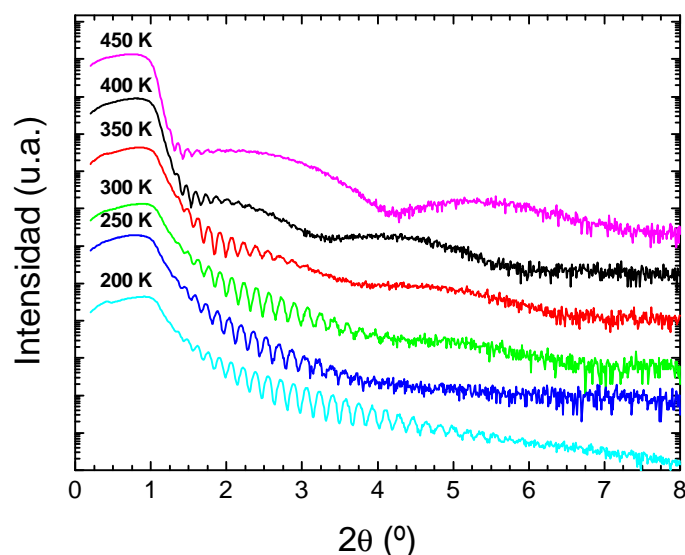


Fig 3.1.-Diagramas de reflectividad de rayos X de las muestras de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Los espectros han sido verticalmente desplazados para una mejor observación.

En la Tabla 3.1 se muestran los grosores de las láminas de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato junto con los grosores de la interfase, en aquellas muestras donde se observa su formación, calculados mediante los picos de interferencia de las medidas de reflectividad de rayos X.

Tabla 3.1.-Grosos obtenidos mediante XRR de las diferentes muestras de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Valores de densidad de las muestras de carbono obtenidos a partir del valor ángulo crítico.

Temperatura sustrato (K)	Grosor (nm)		Densidad (g/cm³)
	Lámina Au	Interfase Au/Si	
200	47.2 ± 0.2		25.26 ± 0.01
250	48.9 ± 0.3		23.74 ± 0.01
300	48.6 ± 0.3		25.49 ± 0.01
350	48.9 ± 0.9	3.6 ± 1.0	21.54 ± 0.01
400	54.4 ± 1.5	3.7 ± 1.0	20.41 ± 0.01
450	53.7 ± 2.5	3.3 ± 1.0	19.18 ± 0.03

En la Figura 3.2 se ha representado la tasa de depósito en función de la temperatura de sustrato empleada durante el crecimiento, donde se observa una tasa de depósito constante, alrededor de 2.65 nm/min, entre 200 y 350 K; a partir de temperaturas de sustrato de 400 K se obtienen ritmos de depósito por encima de 3 nm/min.

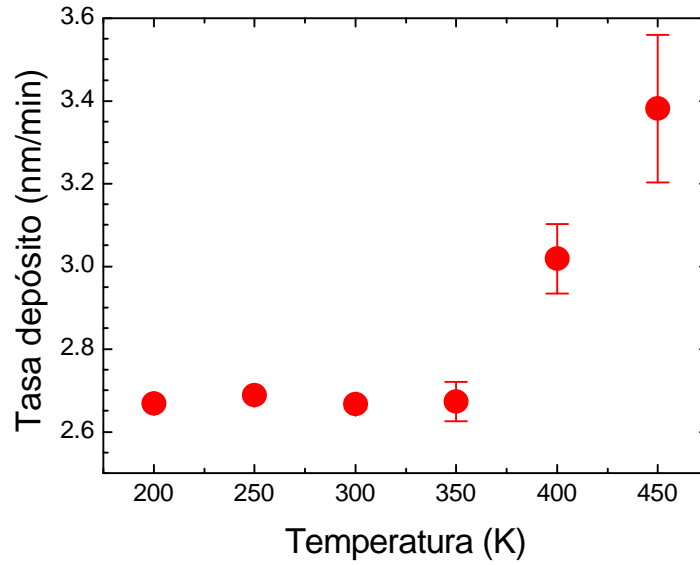


Fig 3.2.-Evolución de la tasa de depósito en función de la temperatura de sustrato.

Se ha calculado la densidad de las láminas delgadas empleando el valor del ángulo crítico obtenido a partir de los diagramas de reflectividad. Para ello se ha utilizado la relación entre la densidad de masa del material con el ángulo crítico:

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \pi}{\lambda^2 r_0 N_A} \frac{M_{Au}}{Z_{Au}} \quad (3.1)$$

donde $M_{Au} = 196.967$ g/mol es la masa molar del Au y Z_{Au} su número atómico. En la Figura 3.3 se muestra la evolución del valor de la densidad con la temperatura de sustrato empleada en el depósito. Se observa que la densidad se mantiene entorno a 25 g/cm^3 para las muestras depositadas entre 200 y 300 K, comenzando a disminuir cuando se emplean temperaturas de sustrato superiores a ambiente. Para 450 K, la temperatura más alta empleada en este capítulo, se obtiene un valor de 19.18 g/cm^3 , semejante a la densidad del Au en volumen (19.32 g/cm^3).

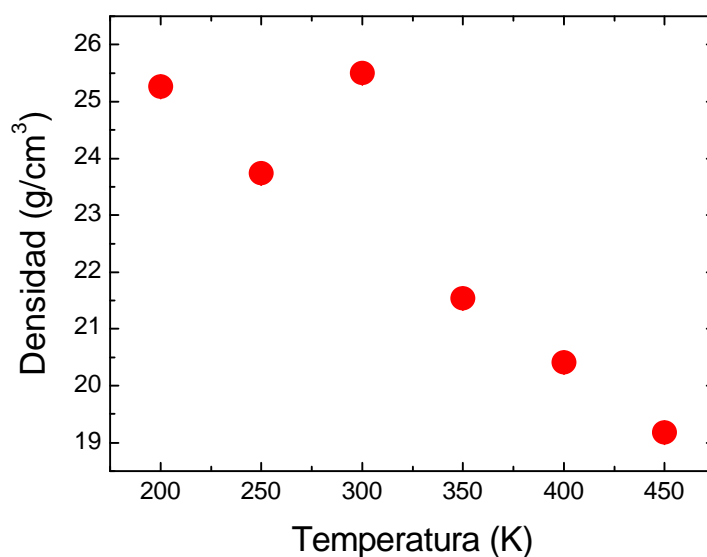


Fig 3.3.-Evolución de la densidad de las láminas de oro, calculadas a partir de los diagramas de reflectividad de rayos X, en función de la temperatura de sustrato empleada en el depósito

3.3.2.- Difracción de rayos X.-

Se han realizado experimentos de difracción de rayos X para conocer la estructura de las láminas delgadas de oro. En la Figura 3.4 se comparan los diagramas de difracción de una de las muestras depositada a temperatura ambiente con el del blanco de Au utilizado durante el crecimiento de las láminas delgadas por sputtering y una muestra de oblea de Si (001) empleada como sustrato. Además, se muestran los picos de difracción predominantes para la estructura fcc del Au reportados por Tanimoto⁸¹.

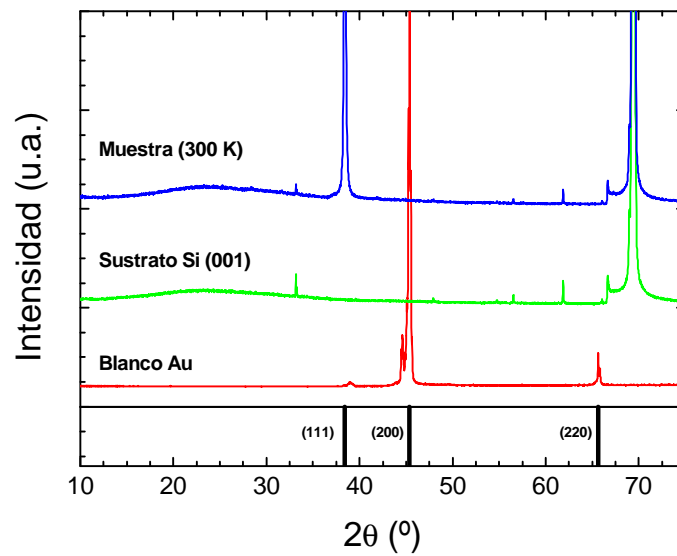


Fig 3.4.-Comparación entre los difractogramas de rayos X del blanco de oro empleado en el depósito, de una muestra del tipo de sustrato de Si (001) empleado y el de una muestra de oro depositada a temperatura ambiente.

Se observa cómo las láminas depositadas por sputtering están orientadas en la dirección (111) mientras que en el blanco es predominante la dirección (100). Vasisht y Shirrokoff⁸⁵ estudiaron láminas de oro depositadas sobre diferentes tipos de sustratos de Si y SiO₂, donde se observa la formación de la estructura cúbica orientada en la dirección (111). Además, muestran que el calentamiento posterior de las láminas favorece la formación de los planos (100), empleando temperaturas de más de 800 K. Irissou⁷² muestra como la formación de planos (100) se favorece por la presión parcial de Ar durante el crecimiento y con la distancia entre blanco y sustrato.

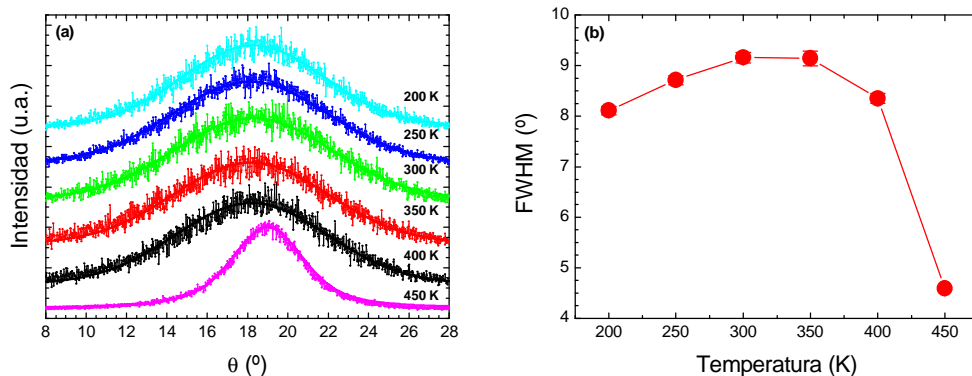


Fig 3.5.- (a) Curvas “rocking” entorno a la dirección (111) de la red fcc del oro para las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. (b) Valores FWHM de los picos obtenidos en la Figura 3.5(a).

En la Figura 3.5(a) se han representado las curvas “rocking” entorno al pico (111) de la estructura fcc del oro. Se observa, por la anchura de los picos, la existencia de planos (111) en direcciones distintas a la normal del plano. En cambio, a 450 K se obtiene una mayor cantidad de planos (111) orientados en la dirección normal del plano del sustrato. La diferencia en el grado de textura entre las muestras depositadas a diferentes temperaturas se puede observar en la Figura 3.5(b), donde se representan los valores de anchura a media altura (FWHM) de las curvas “rocking” de la Figura 3.5(a). Dado que la inversa de la anchura se puede tomar como una medida de la cantidad de granos con su dirección (111) perpendicular a la superficie del sustrato, se observa una mayor textura en la muestra depositada a 450 K.

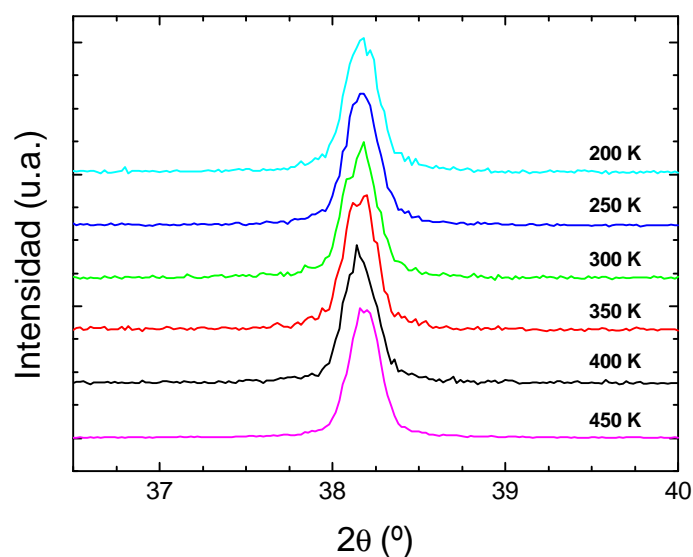


Fig 3.6.-Difractogramas de rayos X de las muestras de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Se observa el pico (111) de la red cúbica fcc del oro.

En la Figura 3.6 se muestran los diagramas de difracción θ - 2θ para ángulos cercanos al pico (111) de la red fcc del oro, medidos con la línea K_α del Cu, en muestras depositadas a distintas temperaturas de sustrato. Mediante la ley de Scherrer es posible obtener un valor promedio del tamaño de grano en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra o “out-of-plane”⁸⁶. El cálculo de la longitud de coherencia se ha realizado tomando la anchura a media altura (FWHM) de los picos de difracción de los difractogramas θ - 2θ de la Figura 3.6. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 3.7, donde se observa que el tamaño de grano en la dirección perpendicular al plano aumenta con la temperatura de sustrato empleada en el depósito.

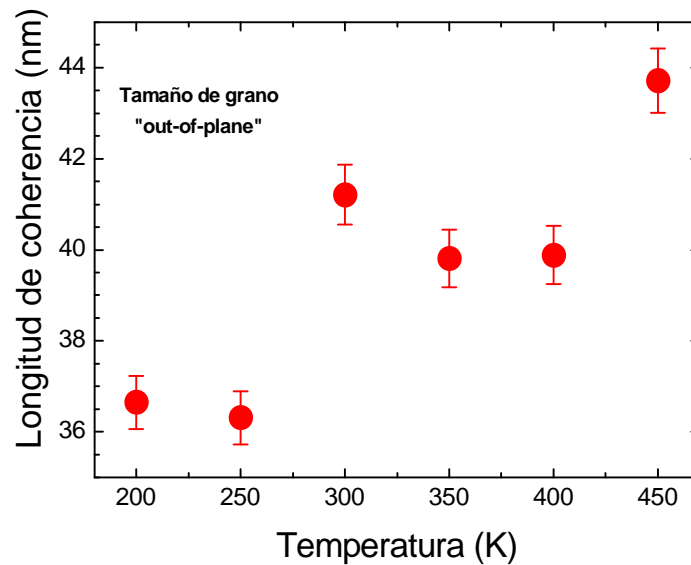


Fig 3.7.-Evolución del tamaño de grano en la dirección “out-of-plane”, calculado por la longitud de coherencia de los picos de difracción, en función de la temperatura de sustrato.

3.4.- Caracterización composicional.-

3.4.1.- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).-

Se han tomado imágenes de microscopía electrónica de barrido en las muestras de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato con el objetivo de estudiar la microestructura superficial de las láminas. En la toma de imágenes se ha empleado un haz de electrones con un potencial de 8 kV y se ha utilizado un detector vCD, capaz de obtener imágenes de alto contraste con potenciales bajos. Se ha empleado el software WSxM⁶⁵ de Nanotec para el tratamiento de las imágenes originales y el cálculo de las imágenes de autocorrelación.

En la Figura 3.8 se muestran las imágenes de superficie tomadas mediante SEM de las láminas de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Se observa cómo el tamaño de grano en direcciones contenidas en la superficie o “in-plane” aumenta con la temperatura de sustrato empleada en el depósito. Además, se observan zonas oscuras en las imágenes, que corresponden a zonas donde el material se encuentra más profundo⁸⁷.

Este efecto podría explicar la diferencia de densidad entre las láminas según la temperatura de sustrato, debido a que la densidad disminuye con la temperatura de la misma manera que aumenta el tamaño de grano en la dirección “in-plane”.

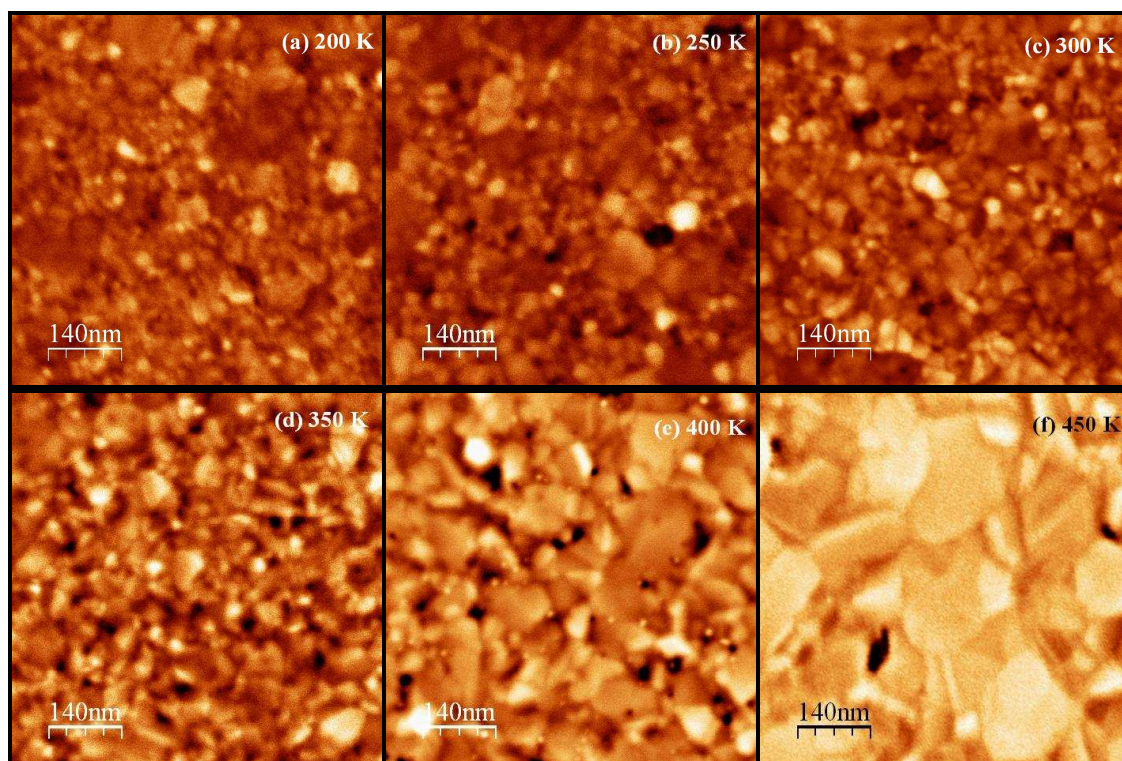


Fig 3.8.-Imágenes de la superficie de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de (a) 200 K, (b) 250 K, (c) 300 K, (d) 350 K, (e) 400 K y (f) 450 K, tomadas mediante SEM.

Para calcular el tamaño de grano con las imágenes de SEM en direcciones “in-plane” se ha utilizado el método de autocorrelación, que consiste en convolucionar la imagen consigo misma desplazada una cierta distancia en los ejes X e Y, hasta barrer toda la imagen. En la Figura 3.9 se muestran las imágenes de autocorrelación correspondientes a las imágenes de la Figura 3.8. Se observa un pico más intenso en la zona central, donde el desplazamiento es nulo en ambos ejes al realizar la autocorrelación. En algunas muestras se observa una cierta periodicidad debido a la acumulación de granos de forma ordenada. Este tipo de técnica es muy útil para obtener perfiles de periodicidad en redes con patrones conocidos⁸⁸.

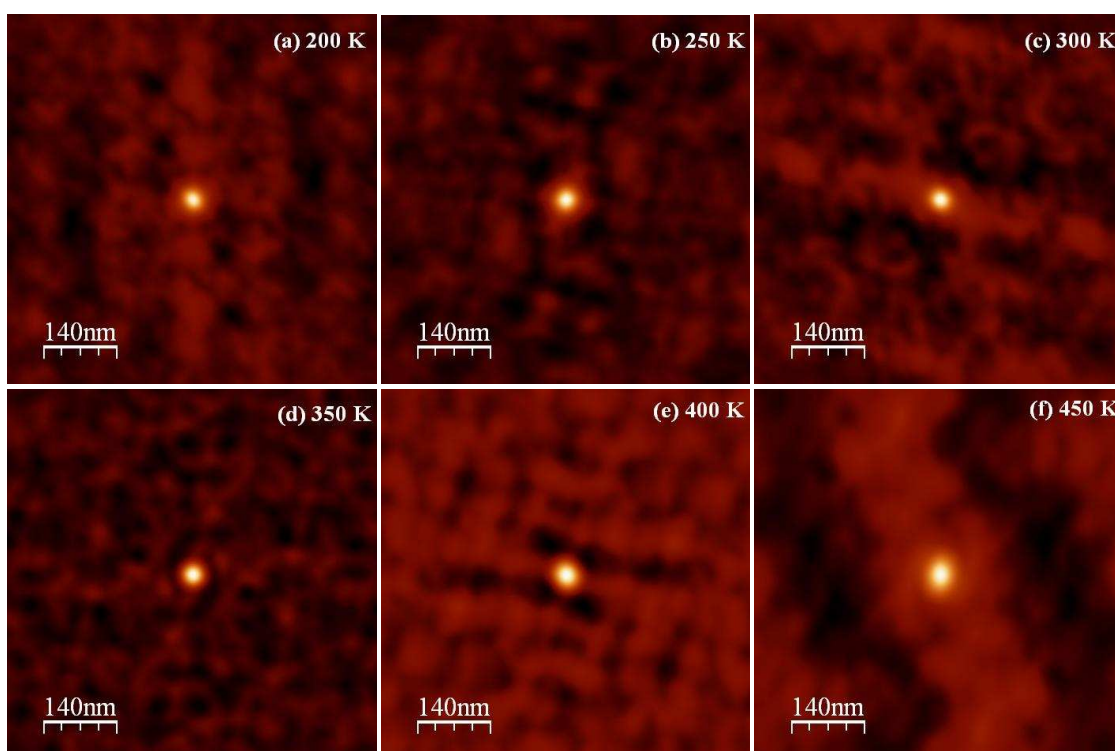


Fig 3.9.-Imágenes de autocorrelación correspondientes a las imágenes de superficie de las muestras de oro depositadas a las temperaturas de sustrato de (a) 200 K, (b) 250 K, (c) 300 K, (d) 350 K, (e) 400 K y (f) 450 K, tomadas mediante SEM.

En las Figuras 3.10(a-f) se muestran los perfiles horizontales de las imágenes de autocorrelación mostradas en la Figura 3.9. Los perfiles han sido normalizados para una mejor observación. Se observa cómo aumenta ligeramente la anchura de los picos a medida que aumenta la temperatura de sustrato empleada en el depósito. Se puede calcular el tamaño de grano promedio en la dirección “in-plane” mediante los picos de autocorrelación, a partir de la anchura a media altura (FWHM). Los valores calculados se han representado en la Figura 3.10(g) en función de la temperatura de sustrato, donde se observa que el tamaño de grano en la dirección “in-plane” aumenta con la temperatura de sustrato empleada en el depósito de la lámina de oro. Este comportamiento es similar al obtenido para el tamaño de grano en la dirección “out-of-plane” mediante el cálculo de la longitud de coherencia de los picos de difracción.

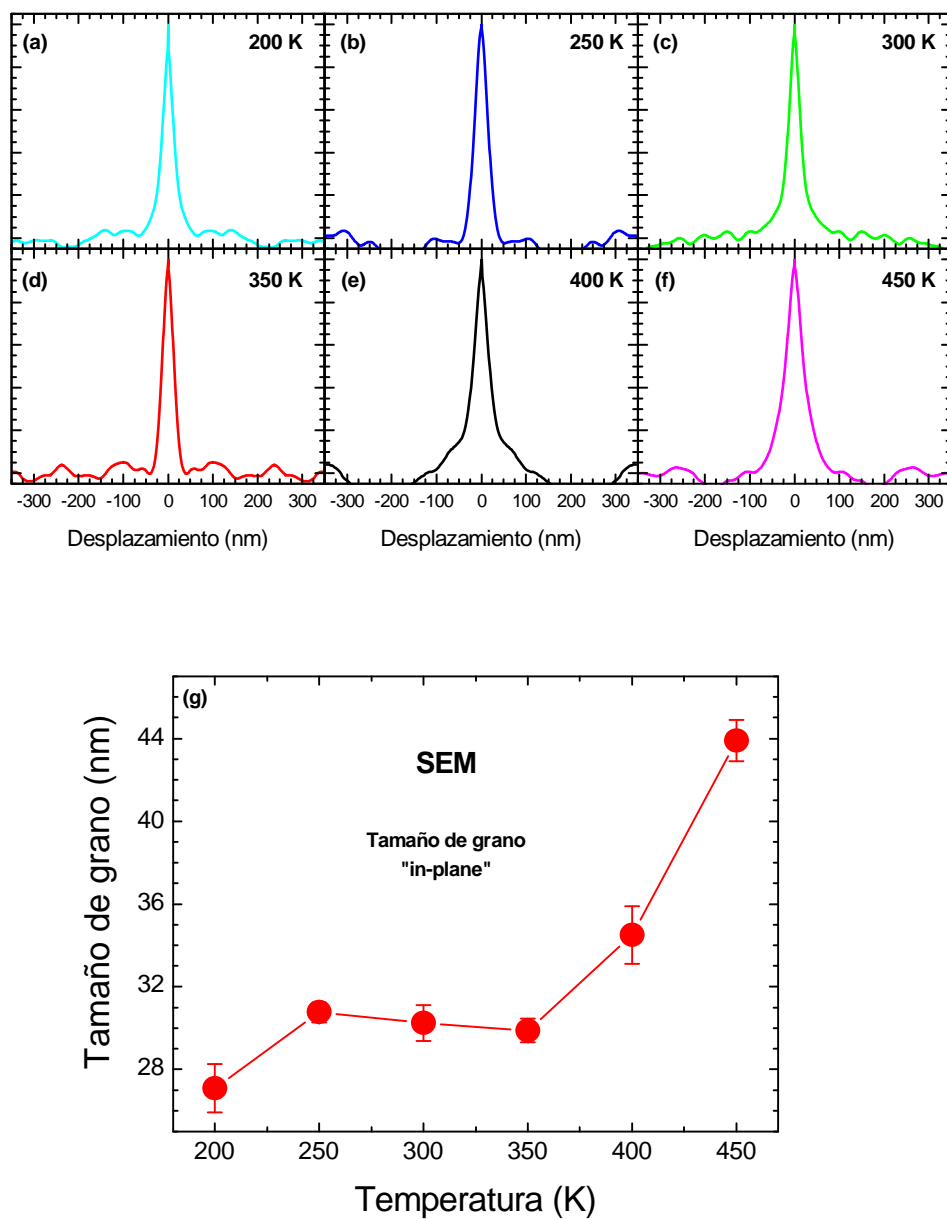


Fig 3.10.-Perfiles horizontales de autocorrelación de las imágenes de superficie de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de (a) 200 K, (b) 250 K, (c) 300 K, (d) 350 K, (e) 400 K y (f) 450 K, tomadas mediante SEM. (g) Evolución del tamaño de grano en la dirección “in-plane”, calculado mediante los perfiles de autocorrelación de las imágenes de SEM, en función de la temperatura de sustrato empleada en el crecimiento.

3.4.2.- Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM).-

Se han tomado imágenes de topografía mediante AFM de las muestras de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato sobre sustrato de Si (001) con el objetivo de calcular el tamaño de grano en la dirección “in-plane” y la rugosidad superficial de las muestras. Para la toma de imágenes de topografía se ha empleado un microscopio de Nanotec, utilizando puntas Commercial Nanosensors PPP-NCH con una constante de $k = 42 \text{ N/m}$ y una frecuencia $f = 330 \text{ kHz}$ en modo contacto. Se ha empleado el software WSxM⁶⁵ de Nanotec para el tratamiento de las imágenes originales y los cálculos de rugosidad RMS y de las imágenes de autocorrelación.

En la Figura 3.11 se muestran las imágenes de topografía de las muestras de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Se observa cómo el tamaño de grano en la dirección “in-plane” aumenta con la temperatura de sustrato empleada en el crecimiento.

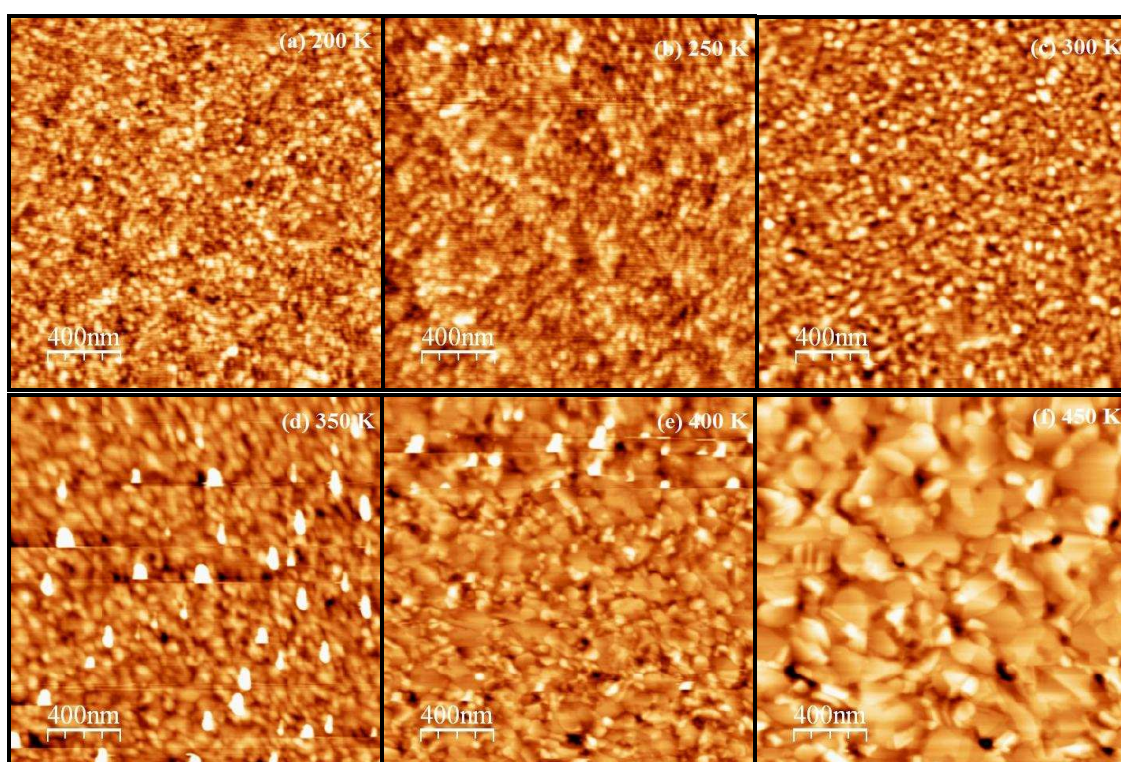


Fig 3.11.-Imágenes topográficas de la superficie de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de (a) 200 K, (b) 250 K, (c) 300 K, (d) 350 K, (e) 400 K y (f) 450 K, tomadas mediante AFM.

Se ha calculado el valor de la rugosidad RMS a partir de las imágenes de topografía en las muestras de oro. Los resultados se muestran en la Figura 3.12. Se observa un claro aumento de la rugosidad a temperaturas mayores que ambiente.

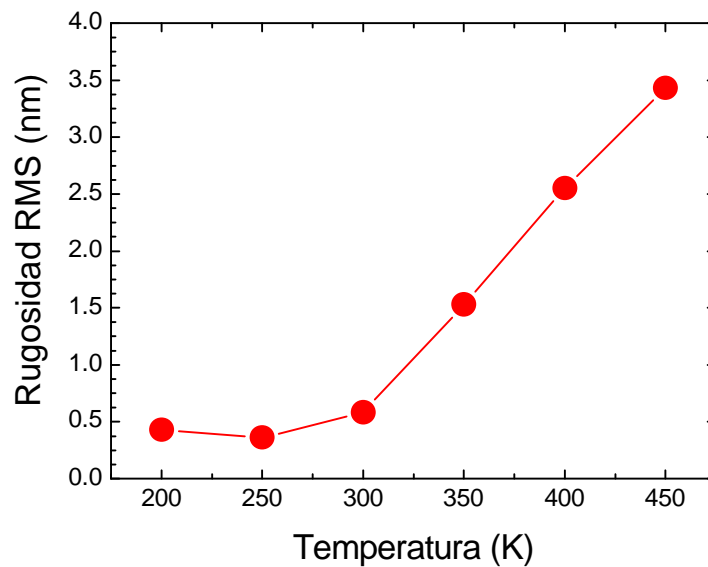


Fig 3.12.-Comportamiento de la rugosidad superficial RMS, obtenida a partir de las imágenes de topografía de AFM, en función de la temperatura de sustrato empleada en el depósito de las láminas de oro.

Al igual que para las imágenes obtenidas por SEM, se ha empleado el método de autocorrelación para obtener un valor promedio del ancho de grano en la dirección “in-plane”. En la Figura 3.13 se muestran las imágenes de autocorrelación correspondientes a las imágenes de topografía mostradas en la Figura 3.11.

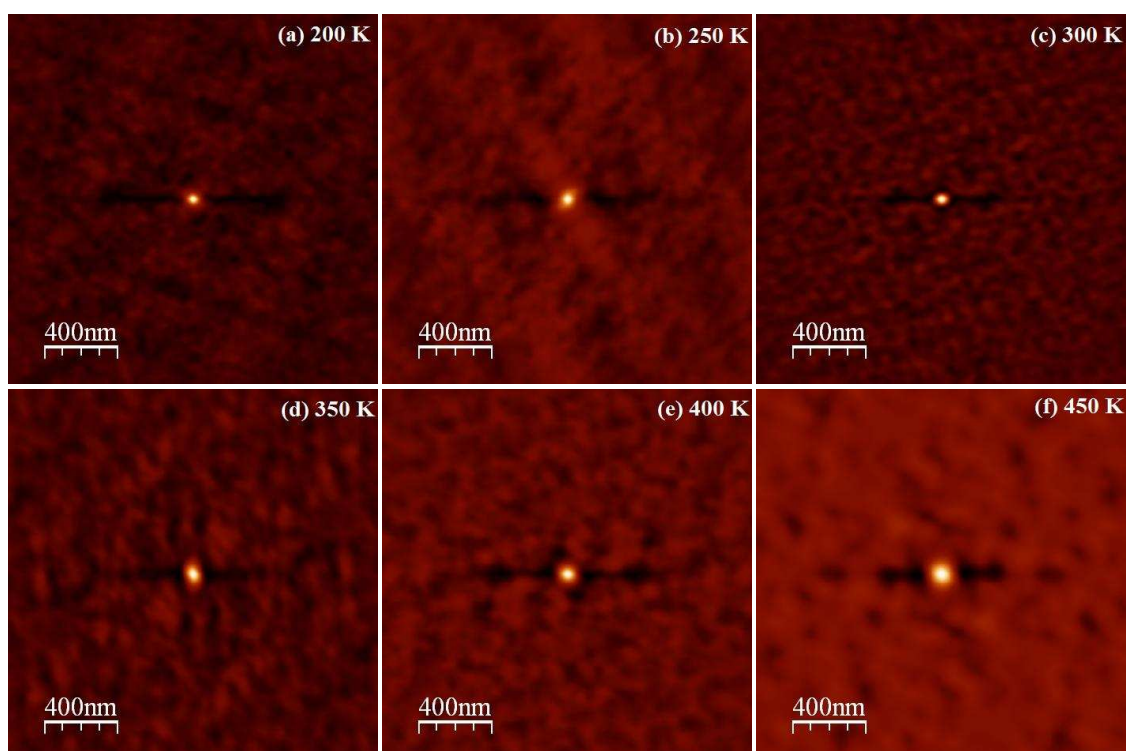


Fig 3.13.-Imágenes de autocorrelación correspondientes a las imágenes de topografía de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de (a) 200 K, (b) 250 K, (c) 300 K, (d) 350 K, (e) 400 K y (f) 450 K, tomadas mediante AFM.

En las Figuras 3.14(a-f) se muestran los perfiles horizontales normalizados de las imágenes de autocorrelación de la Figura 3.13. Se observa cómo la anchura de los picos aumenta con la temperatura de sustrato empleada. Se puede calcular el valor promedio del tamaño de grano en la dirección “in-plane” calculando la FWHM de los picos de los perfiles de autocorrelación. Los valores calculados se muestran en la Figura 3.14(g). Se observa un claro aumento del valor promedio del tamaño de grano a partir de temperaturas de sustrato por encima de ambiente. Este comportamiento es similar al encontrado en el experimento mediante SEM para el tamaño de grano promedio en la dirección “in-plane” y por XRD para el tamaño de grano promedio en la dirección “out-of-plane”. Tanimoto⁸¹ muestra una evolución parecida en el ancho de grano para muestras de oro depositadas por sputtering a temperaturas de sustrato entre 340 y 390 K.

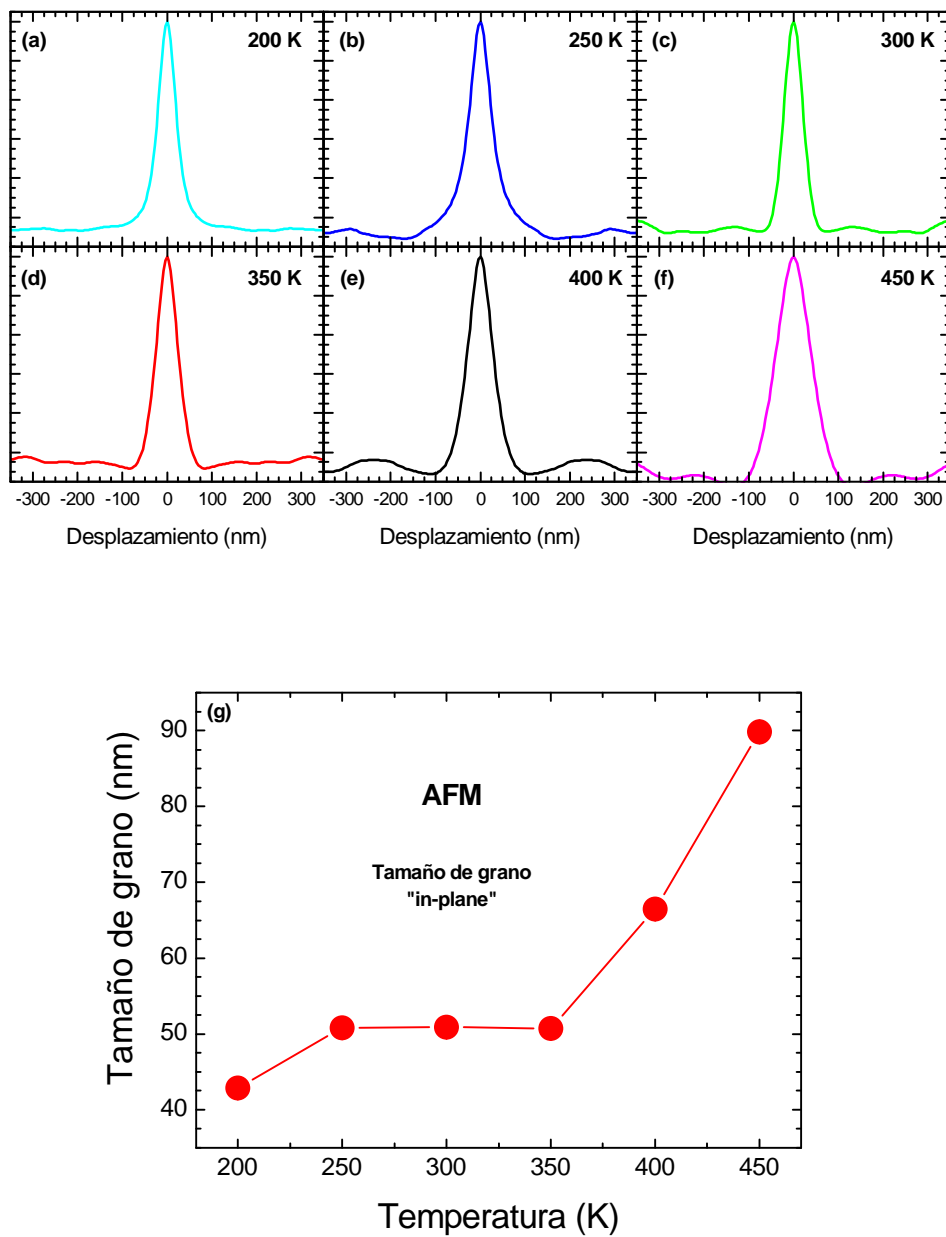


Fig 3.14.-Perfiles horizontales de autocorrelación de las imágenes de topografía de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de (a) 200 K, (b) 250 K, (c) 300 K, (d) 350 K, (e) 400 K y (f) 450 K, tomadas mediante AFM. (g) Evolución del tamaño de grano en la dirección “in-plane”, calculado mediante los perfiles de autocorrelación de las imágenes de AFM, en función de la temperatura de sustrato empleada en el crecimiento.

3.4.3.- Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).-

Se han tomado imágenes de microscopía electrónica de transmisión en las muestras depositadas a las temperaturas de sustrato de 200 y 450 K con el objetivo de estudiar la estructura y composición de una posible interfase entre sustrato y lámina de oro, que ha sido sugerida en el análisis de reflectividad de rayos X.

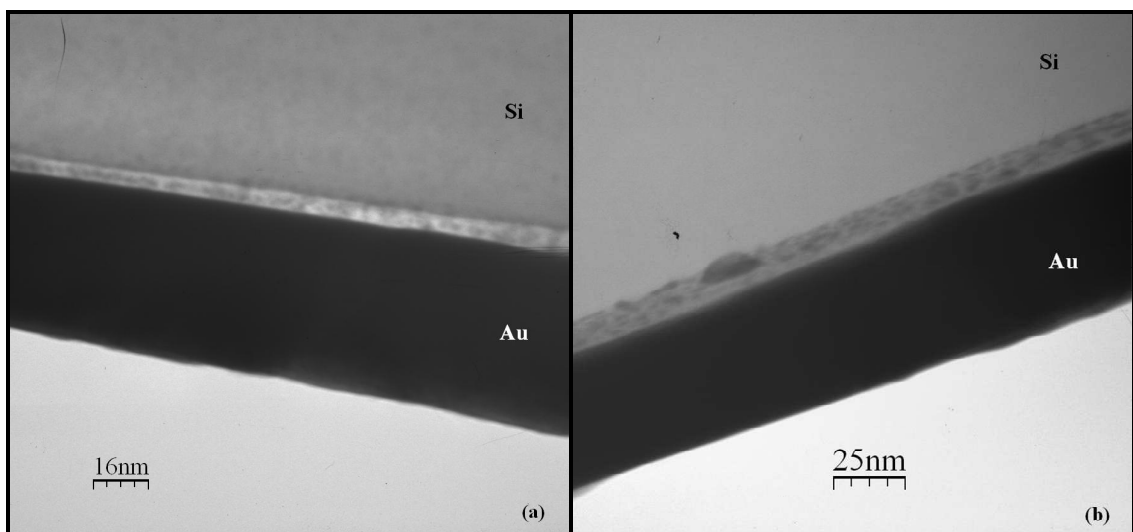


Fig 3.15.-Imágenes de TEM de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de (a) 200 K y (b) 450 K.

En la Figura 3.15 se muestran imágenes de TEM de las muestras depositadas a 200 K (a) y 450 K (b). Inicialmente se observa cómo en la muestra depositada a 200 K existe una pequeña capa de SiO_2 (zona con tonos claros) entre la lámina de Au (zona oscura) y el sustrato de Si. Se observan además pequeños puntos oscuros que podrían corresponder a nanopartículas de Au difundidas en esta interfase. Mientras, en la muestra depositada a 450 K no se observa la zona intermedia de SiO_2 y sí una capa más oscura con pequeñas nanopartículas de Au. Esta capa parece estar formada por una mezcla entre Au y Si, cuya formación se ha favorecido por la temperatura y que ha sido previamente observada en las medidas de reflectividad de rayos X. A continuación se presenta un análisis cuantitativo de la composición de la interfase en cada una de las muestras estudiadas por TEM.

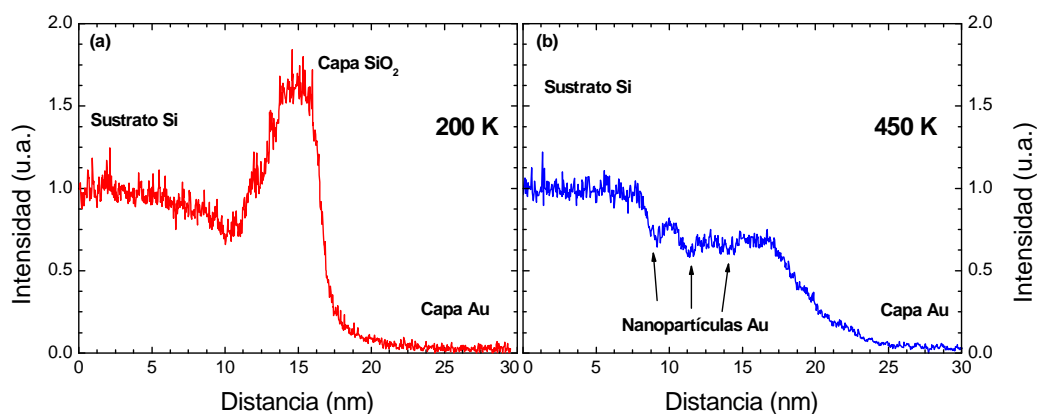
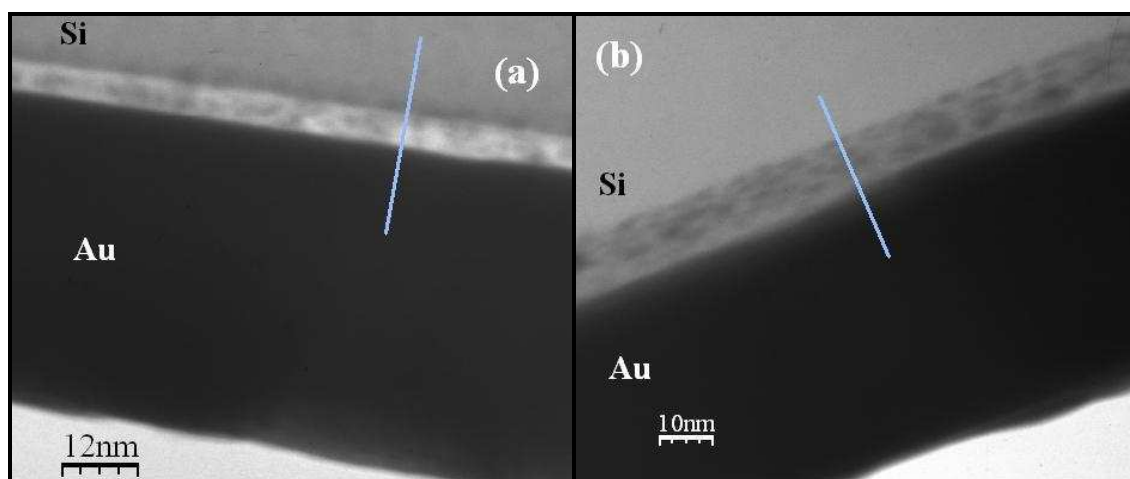


Fig 3.16.-Ampliación de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras depositadas a (a) 200 K y (b) 450 K de temperatura de sustrato. En la parte inferior se muestran los perfiles de intensidad de luz de dichas imágenes respectivamente. Los perfiles están normalizados de tal forma que la señal del sustrato de Si equivale a intensidad uno y la señal de la lámina de oro a intensidad cero.

En las imágenes de la Figura 3.16 se muestra una ampliación de las imágenes de la Figura 3.15 junto a unos perfiles de intensidad. Los perfiles se han normalizado de tal forma que la zona más oscura, que corresponde a la señal del Au, equivale a cero y el sustrato de Si se ha tomado como uno. Se observa claramente cómo existen diferencias entre ambas muestras. En la muestra depositada a 200 K se observa la zona más clara, con valores de intensidad por encima de 1, que corresponde a SiO_2 nativo del sustrato. Por otro lado, en la muestra depositada a 450 K la señal del óxido nativo ha desaparecido o se encuentra diluida en una nueva fase en la intercara entre lámina y sustrato, donde se encuentran algunas nanopartículas de Au. A partir de los perfiles de

la Figura 16(a) se mide un grosor entre 5 y 6 nm para la capa de SiO₂ nativo en la muestra depositada a 200. Por otro lado, en la muestra depositada a 450 K se observa una intercapa de grosor entre 10 y 11 nm, entre la lámina de oro y el sustrato de silicio, lo que supone un claro incremento con respecto a las muestras depositadas a bajas temperaturas y que confirmaría la presencia de una segunda capa detectada inicialmente por XRR.

3.5.- Caracterización propiedades elástica.-

3.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-

Se han realizado experimentos con espectroscopía Brillouin de alta resolución para conocer las propiedades elásticas en láminas delgadas de oro, depositadas por sputtering sobre sustratos de Si (001), en función de la temperatura de sustrato a la que fueron preparadas. Se ha medido la velocidad de la onda de superficie en las muestras a diferentes valores de ángulo azimutal, con el objetivo de conocer los efectos de la simetría del sustrato en las propiedades elásticas.

La espectroscopía Brillouin ha sido ampliamente utilizada en el estudio de las propiedades elásticas y mecánicas de materiales basados en oro, siendo especialmente útil para materiales depositados en lámina delgada. Existen experimentos^{89,90,91} que obtienen las constantes elásticas de láminas delgadas de oro con grosores desde los 20 nm hasta los 150 nm. Por otro lado, esta técnica también se ha empleado para conocer la influencia de capas de Au en las propiedades magnéticas de láminas delgadas de Fe⁹² o para calcular las constantes elásticas de láminas de oro en condiciones de alta presión⁹³.

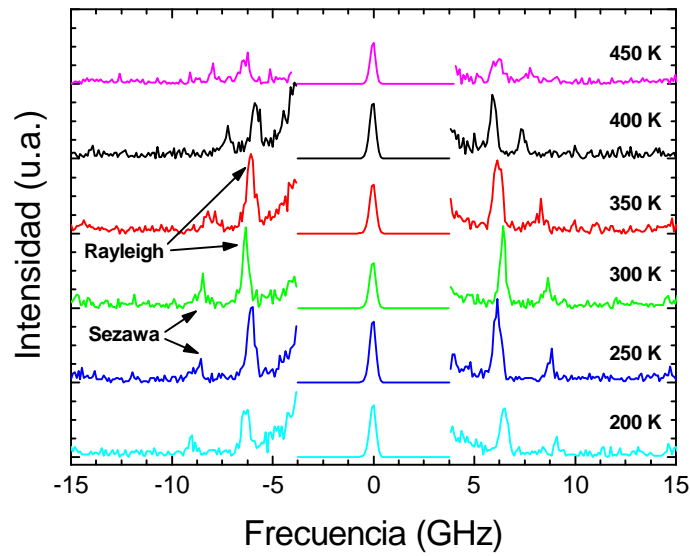


Fig 3.17.-Espectros Brillouin de las láminas delgadas de oro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Los experimentos mediante espectroscopía Brillouin se han realizado en la configuración de backscattering. Se han empleado valores de $k \times h$ similares entre las muestras con el objetivo de igualar los efectos del sustrato. El valor de $k \times h$ está determinado por el grosor de la muestra (h) y el módulo del vector de onda transferido (k), definido como

$$k = \frac{4\pi \sin(\theta_s)}{\lambda} \quad (3.2)$$

donde θ_s es el ángulo sagital y λ la longitud de onda del haz incidente. En la Figura 3.17 se muestran ejemplos de espectros de espectroscopía Brillouin de la serie de muestras estudiadas. Se observan las señales tanto del pico correspondiente al fonón de superficie Rayleigh como el correspondiente a un modo Sezawa. A partir de los valores de frecuencia se puede calcular la velocidad de la onda de superficie mediante la ecuación

$$v_{SAW} = \frac{f\lambda}{2\sin(\theta_s)} \quad (3.3)$$

donde f es la frecuencia del fonón, λ la longitud de onda del haz incidente y θ_s el ángulo sagital empleado en el experimento. Los valores experimentales de la velocidad de la onda de superficie (v_{SAW}) calculados para los modos Rayleigh y Sezawa en cada una de las láminas de oro se muestran en la Figura 3.18, en función del ángulo azimutal, donde el origen de ángulos se corresponde con la dirección $\langle 100 \rangle$ del sustrato de Si. Inicialmente se observa que no existe una influencia fuerte de la simetría cúbica del sustrato, al no obtenerse una modulación periódica, relacionada con esta estructura, en la velocidad de la onda de superficie en relación con el ángulo azimutal. Esta característica puede ser señal de una escasa adherencia entre lámina y sustrato. Debido a que los valores de configuración de $k \times h$ empleados para cada una de las muestras no son equivalentes entre sí, no se puede realizar una comparación directa entre los resultados; a pesar de ello, son lo suficientemente cercanos para realizar un análisis inicial de los efectos de la temperatura de sustrato en el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie. De los datos de velocidad representados en la Figura 3.18 se observa cómo el valor de la onda de superficie para el modo Rayleigh aumenta con la temperatura de sustrato empleada en el depósito. Por otro lado, el valor promedio de la velocidad para los modos Sezawa se mantiene prácticamente constante entorno a los 2500 m/s, aunque con un pequeño incremento para la temperatura de depósito mayor.

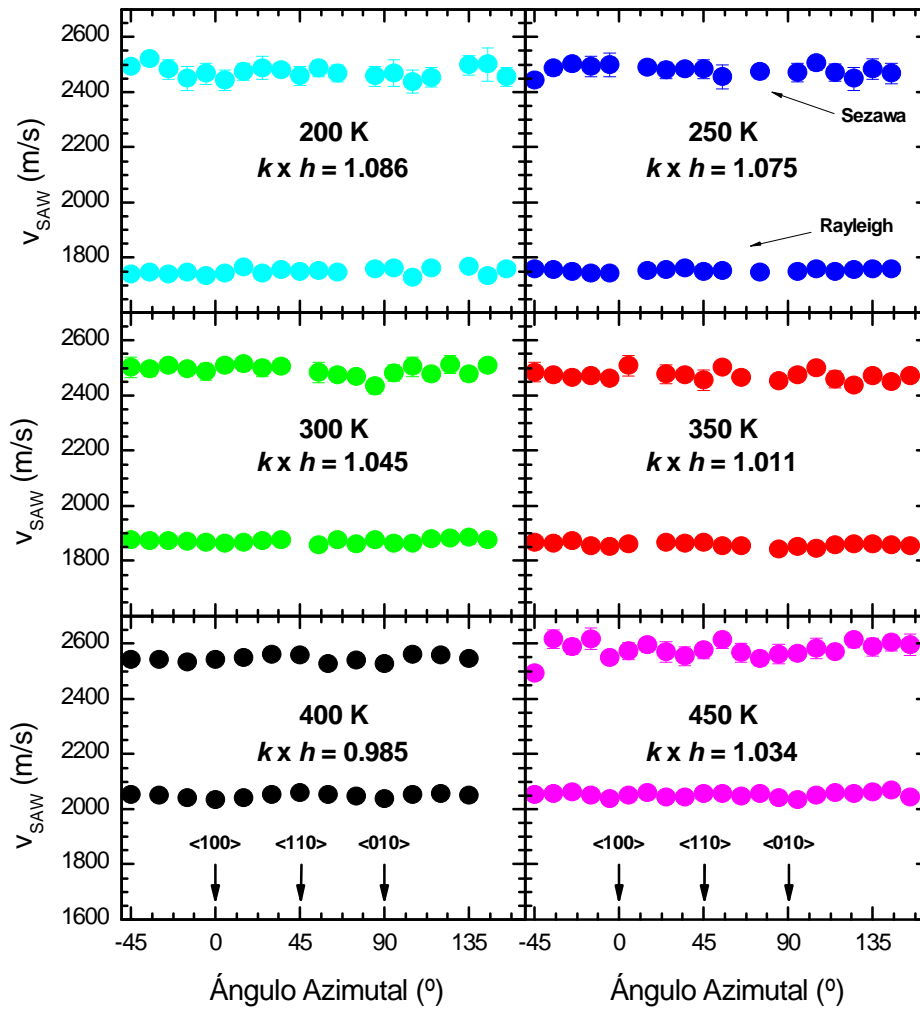


Fig 3.18.-Valores de la velocidad de la onda de superficie de la señales Rayleigh y Sezawa en función del ángulo azimutal. Se muestran los resultados de las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. El origen de ángulos azimutal $\theta_{az} = 0^\circ$ equivale a la dirección $\langle 100 \rangle$ del sustrato de Si (001).

Los valores de la velocidad de la onda de superficie para el modo Rayleigh son ligeramente inferiores a los obtenidos en experimentos parecidos. Bassoli⁸⁹ obtiene valores de 2010 m/s para láminas de 50 nm policristalinas, depositadas por evaporación sobre Si a temperatura ambiente, en una configuración de $k \times h$ de 1.057. Este resultado es algo mayor a los aproximadamente 1875 m/s que se obtienen de promedio en este trabajo en la muestra depositada a temperatura ambiente, que además tiene un $k \times h$

menor. En cambio, el valor de la velocidad del modo Sezawa concuerda con el obtenido experimentalmente en este trabajo.

3.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-

Se han realizado simulaciones numéricas del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en muestras de oro sobre sustrato de silicio con el objetivo de compararlas con los resultados obtenidos experimentalmente mediante espectroscopía Brillouin de alta resolución. Las simulaciones se han realizado con el programa⁵² desarrollado por el Prof. A.G. Every, de la Universidad de Witwatersrand en Sudáfrica.

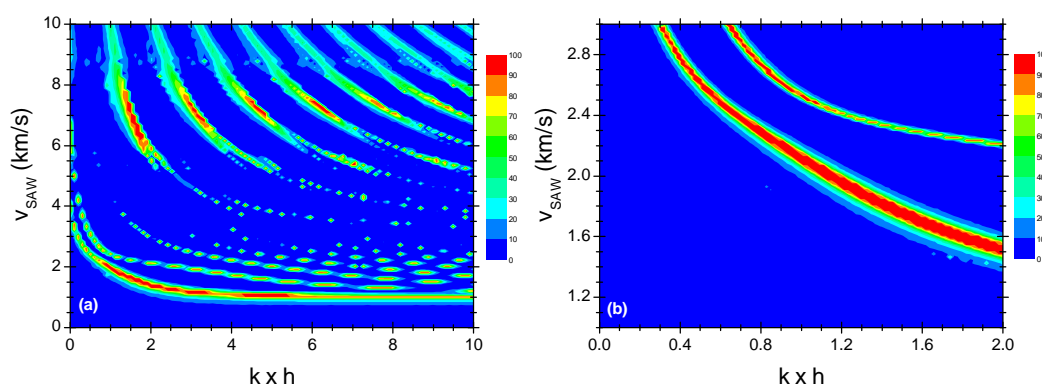


Fig 3.19.- (a) Representación de las curvas de nivel de la velocidad de la onda de superficie obtenidas de la simulación de una lámina de Au con estructura cúbica, isotropizada y con propiedades elásticas isótropas, sobre sustrato de Si en función del valor de $k \times h$. (b) Ampliación de la 3.19(a) en la zona de valores de $k \times h$ empleados experimentalmente en las medidas de espectroscopía Brillouin.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de las constantes elásticas de una matriz de oro con estructura cúbica según Auld⁹⁴. Con el objetivo de conocer la influencia de la policristalinidad e isotropicidad, se ha realizado una aproximación de las constantes elásticas de la estructura cúbica para obtener las constantes elásticas efectivas del material de oro cúbico con propiedades elásticas isótropas, sin ninguna orientación preferente. Para ello, se ha aproximado el promedio Hill de las constantes elásticas, calculado como la media aritmética entre los promedios Voigt y Reuss, como el valor

de las constantes elásticas efectivas de un material cúbico con propiedades elásticas isotropas. Los resultados de este cálculo se muestran en la Tabla 3.2, donde se observa que las constantes elásticas efectivas (promedio Hill) obtenidas para la estructura cúbica elásticamente isotropizada son semejantes a las de la estructura policristalina isotropa.

Tabla 3.2.-Valores de las constantes elásticas y de densidad empleados en las simulaciones del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie.

Compuesto		Densidad (g/cm ³)	Constantes elásticas (GPa)						
			c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	c ₃₃	c ₄₄	c ₆₆	c ₁₄
Au cúbico ⁽⁹⁴⁾		19.30	186	157			42		
Au cúbico isotropizado (promedios)	Voigt	19.30	208.00				31.00		
	Reuss	19.30	198.50				23.88		
	Hill	19.30	203.25				27.44		
Au Policristalino isotrópico ⁽⁹⁴⁾		19.30	207.0				28.5		
Au <111> Trigonal		19.30	213.50	147.83	138.67	222.67	23.67	32.83	12.96
Au <111> (promedios en plano basal)	Voigt	19.30	213.50	147.83	138.67	222.67	23.67	32.83	0
	Reuss	19.30	206.40	154.93	138.67	222.67	18.55	25.73	0
	Hill	19.30	209.95	151.38	138.67	222.67	21.11	29.28	0
Si (001) Sustrato ⁽⁹⁴⁾		2.33	165.6	63.9			79.5		
SiO ₂ nativo (intercara) ⁽⁹⁴⁾		2.2	78.5				31.2		

En la Figura 3.19 se representan las curvas de nivel del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie, en función del valor de $k \times h$, obtenidas de la simulación de una lámina de oro con estructura cúbica e isotropizada sobre sustrato de Si. Los valores empleados en la simulación se muestran en la Tabla 3.2. En la Figura 3.19(a) se muestra un comportamiento general, en el rango de 0 a 10 de valores de $k \times h$. A primera vista se observa un comportamiento elástico más blando del oro frente al sustrato de Si, ya que el valor de la velocidad decae con el $k \times h$. El valor de la velocidad de la onda de superficie a grandes valores de $k \times h$, donde los efectos del sustrato son despreciables, se encuentra alrededor de los 1000 m/s. Tanto el modo Rayleigh como el primer modo Sezawa se observan claramente, mientras que los Sezawa de órdenes superiores son bastante débiles hasta que interacciona con el sustrato, sobre los 5800 m/s. En la Figura 3.19(b) se muestra una ampliación de la Figura 3.19(a), en el rango de 0 a 2 de $k \times h$, que corresponden a los valores utilizados experimentalmente.

Como se observa en los datos de difracción de rayos X (Figura 3.6) las muestras presentan textura (111) del Au fcc en la dirección perpendicular al plano de la lámina. Existen estudios que muestran que las propiedades elásticas se ven afectadas según la textura del material. Faurie⁹⁵ estudia teórica y experimentalmente cómo cambian las constantes elásticas en láminas de oro sin orientación preferente y con textura $\langle 111 \rangle$, que han sido depositadas por sputtering asistido por cañón de iones. Se muestra como la textura puede afectar en un 10% al módulo de Young y en un 20% al coeficiente de Poisson. Por otro lado, Chen⁹⁶ también ha observado una evolución de las constantes elásticas del cobre según la textura del material. Por estos motivos, es necesario transformar convenientemente la matriz de constantes elásticas empleadas en las simulaciones para poder comparar los resultados de la velocidad de la onda de superficie con los obtenidos experimentales.

Partiendo de las constantes elásticas cúbicas dadas en la Tabla 3.2, es necesario rotar la matriz de constantes elásticas teniendo en cuenta la textura, debido a que los resultados de difracción de rayos X muestran que la dirección perpendicular al plano (111) de la estructura de oro es perpendicular a la superficie de Si (001). En la referencia 94 se puede ver un estudio sobre las matrices de rotación aplicadas a las matrices de constantes elásticas según la orientación preferente del sistema.

Aplicando las matrices de rotación correspondientes se obtiene un sistema con simetría trigonal. Las constantes elásticas obtenidas para este sistema se muestran en la Tabla 3.2. En la estructura trigonal se tienen 6 constantes elásticas independientes: c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{14} , c_{33} y c_{44} ; y se cumplen las siguientes relaciones entre las constantes: $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$, $c_{22} = c_{11}$, $c_{55} = c_{44}$, $c_{23} = c_{13}$, $c_{24} = -c_{14}$ y $c_{56} = c_{14}$. Para terminar, hay que tener en cuenta que en el plano perpendicular a la dirección $\langle 111 \rangle$, llamado plano basal, no hay constancia de una orientación preferente, por este motivo se han empleado las condiciones de Voight, Reuss y Hill para isotropizar las propiedades elásticas del sistema en dicho plano. Los valores de las constantes elásticas calculados en dichas aproximaciones se muestran en la Tabla 3.2, donde se observa que el sistema final obtenido tiene una simetría hexagonal, con 5 constantes elásticas independientes c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} y c_{44} .

En la Figura 3.20 se han representado las curvas de nivel del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del valor de $k \times h$ para una lámina de oro

con textura $\langle 111 \rangle$ perpendicular al sustrato de Si y elásticamente isótropa en el plano basal, paralelo al sustrato. Los valores de las constantes elásticas empleadas en la simulación se muestran en la Tabla 3.2. Los valores de las constantes elásticas c_{11} y c_{12} no difieren mucho de los obtenidos para el sistema cúbico, mientras que el valor de c_{44} es un 25 % menor en el caso texturado. Se observan claramente los modos Rayleigh y Sezawa de primer orden, mientras que los de mayor orden son más débiles. El valor de la onda de superficie para valores grandes de $k \times h$ es del orden de 915 m/s, que es ligeramente menor a la velocidad obtenida, alrededor de 1000 m/s, para el sistema cúbico elásticamente isótropo mostrado en la Figura 3.19.

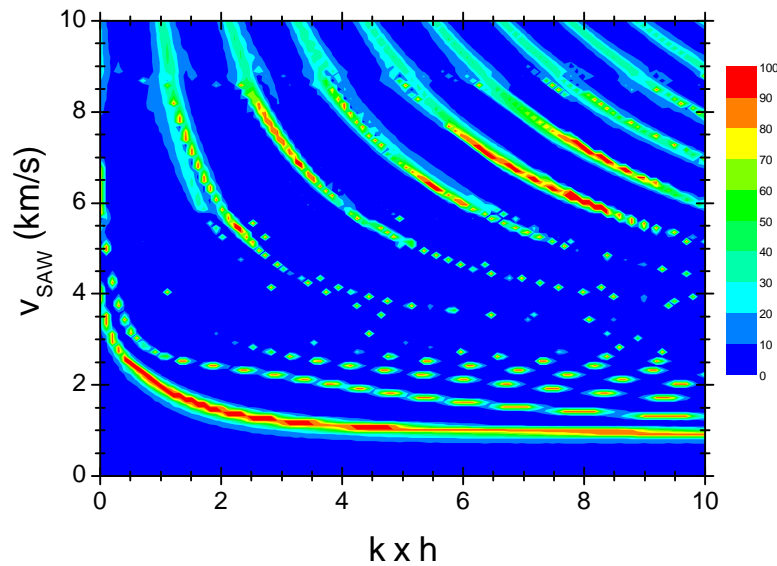


Fig 20.-Representación de las curvas de nivel del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie para la simulación de una lámina de Au cúbica, con textura $\langle 111 \rangle$ e isótropa en el plano basal, sobre sustrato de Si en función del valor de $k \times h$.

Un estudio experimental sobre los efectos de la textura en las constantes elásticas de láminas de oro fue realizado por Faurie⁹⁷, en el que se comparan los valores de las constantes elásticas obtenidos experimentalmente en láminas de oro, depositadas por CVD, con los calculados mediante la aproximación Neerfeld–Hill, en dos tipos de condiciones, sin orientación preferente y con textura en la dirección $\langle 111 \rangle$. Para el caso sin textura, se tiene un material policristalino, con simetría cúbica, donde los valores de las constantes elásticas experimentales y calculadas son parecidos, y ambos

ligeramente superiores a los obtenidos en el trabajo aquí presentado a partir de los datos iniciales de una estructura cúbica (Tabla 3.2). Para el caso con textura en la dirección $\langle 111 \rangle$, los valores calculados mediante aproximaciones coinciden con los obtenidos en este trabajo mediante la aproximación Hill.

Se han realizado distintas simulaciones del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie Rayleigh en función del ángulo azimutal para cada uno de los valores de k_x y k_y experimentales, con el objetivo de compararlas con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Brillouin. Para ello se han utilizado las constantes elásticas del Au con textura $\langle 111 \rangle$ y elásticamente isótropo en el plano basal (Tabla 3.2). En la Figura 3.21 se muestra la comparación entre los valores de la velocidad de la onda de superficie Rayleigh obtenidos mediante simulaciones numéricas y los calculados a partir de los experimentos de espectroscopía Brillouin para cada una de las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato.

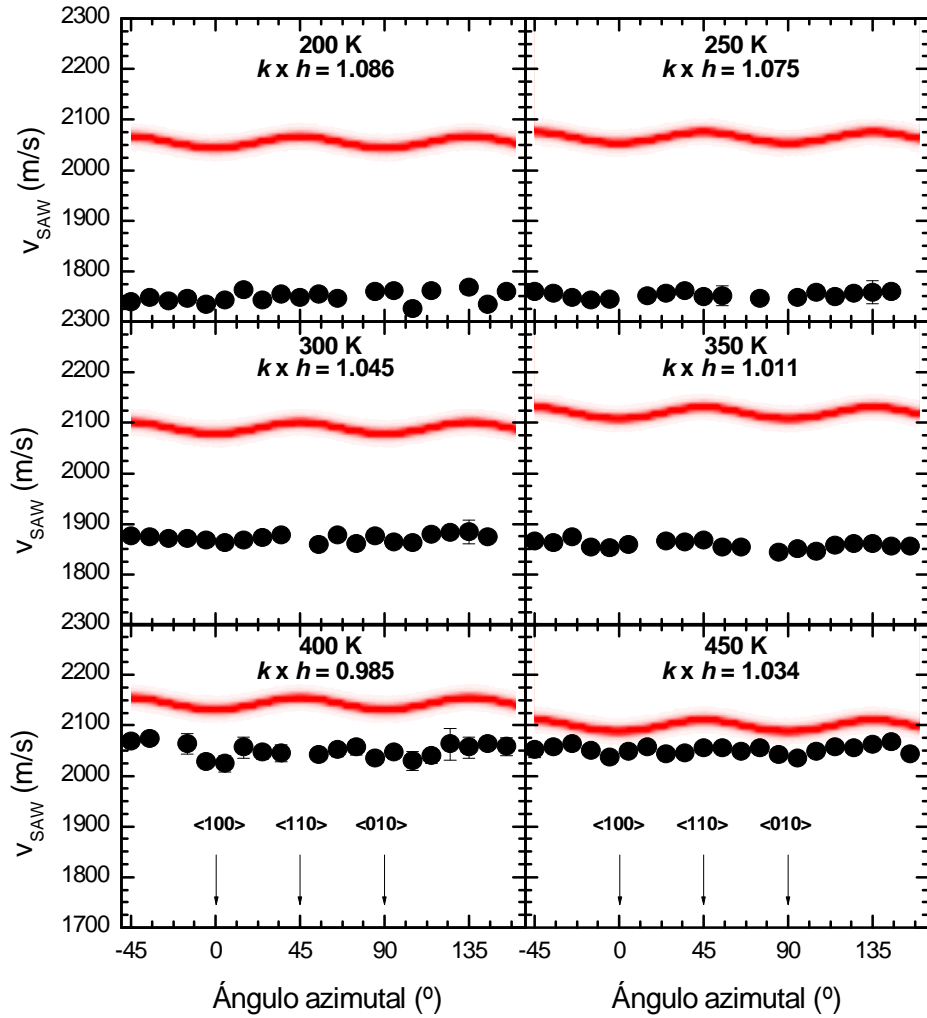


Fig 3.21.-Comparación de los resultados de v_{SAW} , en función del ángulo azimutal, calculados a partir de experimentos de espectroscopía Brillouin y los obtenidos mediante simulaciones, realizadas a partir de las constantes elásticas calculadas por el promedio VRH para una lámina de oro, sobre sustrato de Si, con textura <111> y elásticamente isótropa en el plano basal.

Se debe tener en cuenta que en cada una de las muestras, depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, se ha medido con un valor de $k \times h$ diferente. Aunque son bastante cercanos entre sí, es necesario tratarlas por separado debido a que para valores pequeños de $k \times h$ los efectos del sustrato son muy importantes y las variaciones de velocidad grandes para pequeños cambios en el valor de $k \times h$. En la Figura 3.22 se observa cómo en todos los casos la velocidad de propagación de la onda de superficie

obtenida experimentalmente está por debajo de los valores de velocidad calculados por las simulaciones, los cuales representarían el caso ideal. Se muestra cómo, al aumentar la temperatura de sustrato empleada en el depósito, la diferencia entre la velocidad del fonón acústico obtenida experimentalmente y la calculad por simulación numérica disminuye. Además, para las temperaturas más altas se observa una ligera modulación de la velocidad con el ángulo azimutal, semejante al obtenido en las simulaciones, lo que indica una mayor influencia del sustrato en el comportamiento elástico.

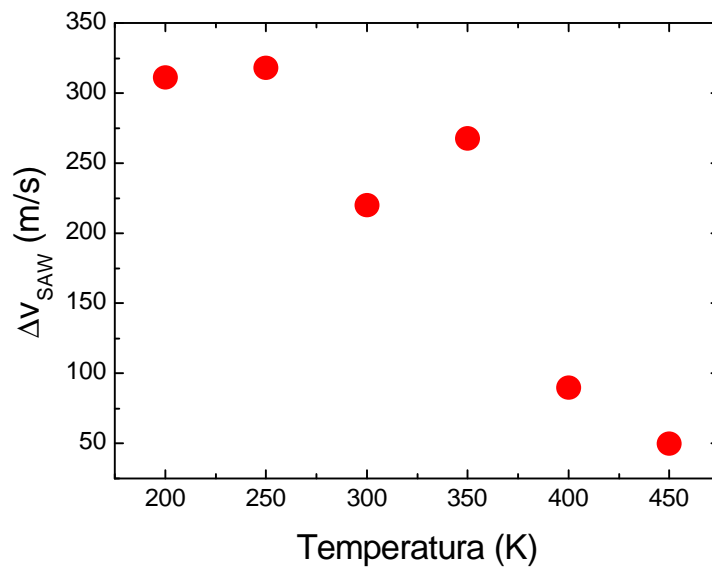


Fig 3.22.-Diferencia ente la velocidad de la onda de superficies obtenida mediante simulaciones y la obtenida experimentalmente en función de la temperatura de sustrato empleada en el crecimiento.

En la Figura 3.22 se representa el valor de la diferencia entre la velocidad de la onda de superficie obtenida experimentalmente y la obtenida mediante la simulación, en función de la temperatura de sustrato empleada. En ambos casos, se ha calculado el valor de velocidad de propagación de la onda de superficie como el promedio azimutal. Se observa claramente cómo disminuye la diferencia cuando la temperatura de sustrato empleada es mayor.

Las diferencias obtenidas en el valor de la velocidad de la onda de superficie entre las medidas experimentales y las simulaciones podrían deberse principalmente a una variación de las constantes elásticas de la lámina. Para tratar de obtener las constantes elásticas efectivas de cada una de las láminas se han realizado simulaciones numéricas utilizando las constantes elásticas del oro con textura $\langle 111 \rangle$ y elásticamente isótropo en el plano basal, a las que se ha aplicado un factor de corrección, igual para las cinco constantes independientes, con el objetivo de igualar los resultados del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie con los obtenidos experimentalmente mediante espectroscopía Brillouin. Los valores calculados, así como el factor de corrección aplicado a cada muestra se dan en la Tabla 3.3. El factor de corrección empleado está directamente relacionado con la diferencia de velocidad entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante simulaciones.

Tabla 3.3.-Valores de las constantes elásticas efectivas para cada una de las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Valor del factor de corrección aplicado a las constantes elásticas iniciales dadas en la Tabla 3.2 para el sistema de oro texturado en la dirección $\langle 111 \rangle$ e isótropo en el plano basal.

Temperatura (K)	Factor	Constantes elásticas (GPa)				
		c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}
200	0.415	87.13	62.82	57.55	92.40	8.76
250	0.410	86.08	62.07	56.85	91.29	8.66
300	0.485	101.83	73.42	67.25	107.99	10.24
350	0.435	91.33	65.85	60.32	96.86	9.18
400	0.710	149.06	107.48	98.46	158.09	14.99
450	0.840	176.36	127.16	116.48	187.03	17.73

La evolución del factor de corrección con la temperatura de sustrato muestra el mismo comportamiento que el obtenido en la evolución del tamaño de grano, tanto en la dirección “in-plane” como “out-of-plane”.

Se pueden comparar los valores efectivos de las constantes elásticas de la muestra depositada a 300 K con los obtenidos experimentalmente por Faurie⁹⁷. Se observa que los valores experimentales de las constantes elásticas efectivas son del orden de un 50 % menor en este trabajo, para muestras depositadas entre 200 y 350 K, que los obtenidos por Faurie en láminas delgadas de Au depositadas por CVD. Sin embargo, los valores obtenidos para la lámina depositada a 450 K muestran una mayor similitud.

La evolución del tamaño de grano en las distintas láminas puede explicar parcialmente la evolución de la diferencia, entre el experimento y la simulación, de la velocidad de la onda de superficie. Además del tamaño de grano, la presencia de una intercapa en las muestras depositadas a temperaturas de sustrato por encima de 350 K podría afectar al comportamiento de la velocidad.

Con el objetivo de estudiar la influencia en las constantes elásticas de una interfase formada por una capa de $\text{SiO}_2 + \text{Au}$, situada en la intercara entre el sustrato y la lámina, se han realizado simulaciones numéricas del sistema $\text{Si}/\text{SiO}_2\text{Au}/\text{Au}$, para calcular el valor de la velocidad de la onda de superficie Rayleigh, empleando un sustrato de Si, una capa de 3 nm, formada por SiO_2 y Au, y una lámina de Au de 50 nm. Para ello se han usado las constantes elásticas mostradas en la Tabla 3.2. Se ha variado la concentración relativa de Au en la interfase con el objetivo de estudiar la evolución de la velocidad de la onda de superficie en distintos sistemas.

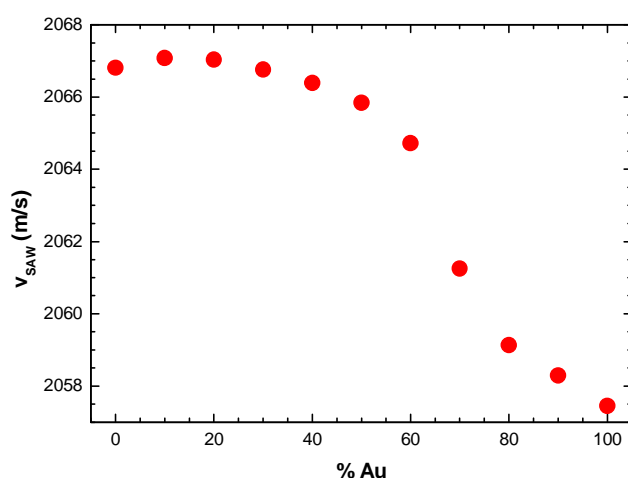


Fig 3.23.-Variación de la velocidad de la onda de superficie Rayleigh en función del contenido de Au en la interfase ($\text{SiO}_2 + \text{Au}$), de 3 nm de grosor, situada entre el sustrato de Si (001) y una lámina de Au, de 50 nm.

En la Figura 3.23 se muestra la evolución de la velocidad de la onda de superficie Rayleigh en función del contenido de Au de la interfase formada por $\text{SiO}_2 + \text{Au}$. El valor de velocidad para una interfase completamente formada por SiO_2 es de 2067 m/s, que difiere apenas un 1.6 % del valor de velocidad (205 m/s) obtenido en la muestra

depositada a 450 K. Por ello, las diferencias obtenidas entre los valores de velocidad obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante simulaciones no son exclusivamente causadas por la existencia de una interfase de $\text{SiO}_2 + \text{Au}$, sino que la adherencia deber ser un factor que explique la disminución de v_{SAW} en las muestras preparadas a bajas temperaturas.

3.6.- Resumen y conclusiones.-

Se han estudiado las propiedades elásticas de láminas de oro depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato, entre 200 y 450 K, sobre Si (001).

- De la caracterización estructural y morfológica mediante rayos X, se observa la presencia de picos anchos de interferencia en los difractogramas de XRR de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato por encima ambiente. Estos picos pueden estar producidos tanto por un aumento de la rugosidad entre la lámina y el sustrato como por la formación de una intercara entre lámina y sustrato distinta al óxido nativo. De las medidas de XRD se muestra la formación de una estructura fcc con una textura predominante en la dirección (111) perpendicular al sustrato de Si. El tamaño de grano promedio en la dirección “out of plane” aumenta con la temperatura de sustrato empleada.
- A partir de las imágenes de AFM y SEM, se observa un aumento del tamaño de grano promedio en la superficie de las muestras en la dirección “in plane” a partir de los perfiles de autocorrelación de las imágenes obtenidas por SEM y AFM. De las imágenes de topografía tomadas por AFM se obtiene que la rugosidad aumenta con la temperatura de sustrato empleada en el depósito, lo que justificaría parte los picos anchos obtenidos en XRR para temperaturas por encima de ambiente. De las imágenes de TEM se muestra la existencia de una interfase formada por partículas de oro en una capa de óxido de silicio en la muestra depositada a 450 K. Este resultado explica la formación de picos anchos de interferencia observados en los difractogramas de reflectividad de rayos X.

- Se ha medido la velocidad de la onda de superficie mediante espectroscopía Brillouin para las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Así mismo, se ha simulado el comportamiento de una lámina de oro sobre Si con textura (111) e isotrópica en el plano sobre Si (001) para compararla con los resultados experimentales. Los valores experimentales se acercan más a los simulados, que marcarían un límite ideal, cuando aumenta la temperatura de sustrato utilizada en la preparación. El comportamiento elástico del sistema se puede explicar, por un lado, por el tamaño de grano, que debe ser lo suficientemente grande para que las constantes elásticas efectivas se deriven de las constantes elásticas en volumen; por otra parte, se debe tener en cuenta la posible formación de una interfase, compuesta por una mezcla de lámina de oro y sustrato de Si. Finalmente, la adherencia influye en las velocidades SAW determinadas experimentalmente. Este hecho abre la posibilidad de la caracterización de la adherencia mediante espectroscopía Brillouin.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS EN ALÓTROPOS sp^2 DE CARBONO.-

4.1.- Introducción.-

El carbono es uno de los elementos químicos que presentan más variedades alotrópicas (Figura 4.1), desde el diamante al grafito, pasando por los fullerenos, los nanotubos, carbinos y nanoespumas, con algunas subvariedades, además de una estructura amorfa. Los diferentes tipos de alótropos se diferencian principalmente en el tipo y proporción de enlaces híbridos sp^3 o sp^2 , provocando características tan extremas como las existentes entre el diamante y el grafito, mientras el primero es el material más duro, buen conductor térmico y aislante eléctrico, el grafito es muy blando, buen conductor eléctrico a lo largo de los planos que lo forman (debido a la deslocalización de los electrones en los enlaces π entre planos) además de ser un buen aislante térmico.

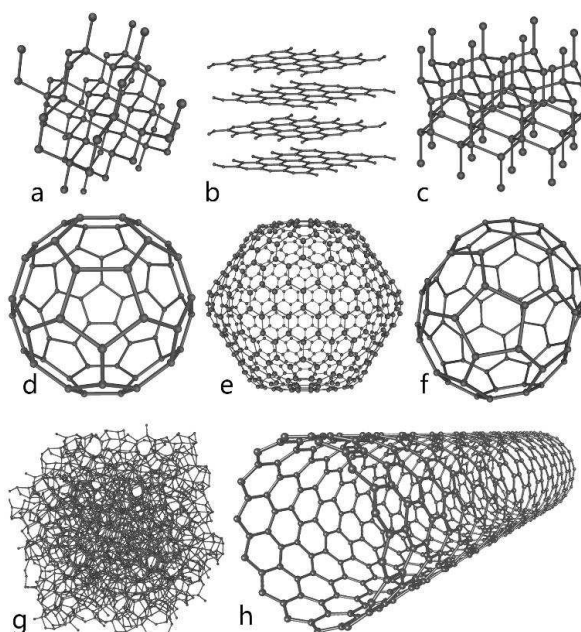


Fig 4.1.-Varias formas alotrópicas del carbono: (a) diamante, estructura cúbica y totalidad enlaces sp^3 ; (b) grafito, estructura hexagonal, enlaces sp^2 y planos unidos por enlaces π ; un plano aislado se denomina grafeno, con propiedades diferentes; (c) londaleíta o diamante con estructura hexagonal; los fullerenos (d) C_{60} , (e) C_{540} y (f) C_{70} ; (g) carbono amorfo; (h) nanotubo.

El estudio de las propiedades del carbono en sus diferentes fases alotrópicas ocupa en la actualidad a gran parte de la comunidad científica; por ejemplo, los compuestos DLC (Diamond-Like Carbon) son estudiados como recubrimientos biocompatibles⁹⁸, los

nanotubos de carbono y el grafeno son estudiados para su posible aplicación en dispositivos espintrónicos⁹⁹ o la controversia sobre las propiedades magnéticas del carbono¹⁰⁰, que sigue latente en la actualidad.

El estudio de las propiedades del grafeno es en la actualidad una de las líneas de investigación más seguidas por los científicos¹⁸. Sus propiedades son ideales para sustituir al silicio como base de los dispositivos electrónicos. IBM ya ha desarrollado chips basados en grafeno, que son 10 veces más rápidos y más eficientes que los de silicio; por otro lado, se puede emplear en pantallas basadas en transistores orgánicos OLED, que representan un gran avance sobre los dispositivos tradicionales.

Las láminas delgadas de DLC y carbono amorfo (a-C) dopado con H o N se han estudiado con el objetivo de reducir el grosor de los recubrimientos pero manteniendo las propiedades de protección contra la corrosión.

Para el crecimiento de láminas delgadas de materiales basados en carbono se pueden utilizar la mayoría de las técnicas de depósito habituales^{101,102}, siendo el sputtering una de las técnicas especialmente indicada y más utilizadas para láminas delgadas y recubrimientos, ya que permite alterar las propiedades de los compuestos obtenidos al cambiar las condiciones de crecimiento. En el caso de láminas de carbono depositadas por sputtering, condiciones de crecimiento como temperatura¹³, potencia¹⁰³ o voltaje alteran propiedades como la rugosidad, la resistividad eléctrica¹⁰⁴, las propiedades mecánicas¹⁰⁵ o la estructura (proporción enlaces sp^2/sp^3).

En esta parte del trabajo se ha estudiado el comportamiento de las propiedades elásticas en láminas delgadas de carbono depositadas mediante sputtering DC magnetron en función de la temperatura de sustrato empleada en el crecimiento. Las propiedades superficiales del carbono o de recubrimientos basados en carbono han sido ampliamente estudiadas, con el objetivo de optimizar el material para su aplicación en recubrimientos para grabación magnética^{21,106} entre otros. Como paso previo al estudio de las propiedades elásticas mediante espectroscopía Brillouin se ha realizado una caracterización estructural y composicional de las muestras.

4.2.- Preparación de las muestras.-

Para la realización del estudio que comprende este capítulo se depositaron láminas delgadas de carbono sobre sustrato de Si (001) a partir de un blanco de grafito, suministrado por Sofacel Groupe Carbone Lorraine. A partir de un vacío residual del orden de 10^{-7} mbar se crecieron láminas, de aproximadamente 70 nm de grosor, a diferentes temperaturas de sustrato, entre 77 y 400 K, con una presión de Ar de 5×10^{-3} mbar, durante 2 horas a 180 W de potencia con una fuente DC. En estas condiciones de crecimiento se obtuvo una tasa de depósito medio de aproximadamente 0.6 nm/min. Una vez realizado el depósito a la temperatura elegida, las muestras recuperaron la temperatura ambiente de forma natural dentro de la cámara de preparación.

Adicionalmente, se prepararon muestras en las mismas condiciones de presión y potencia que las anteriores, a temperatura ambiente y durante 12 horas, para obtener láminas de grosores cercanos a media micra, con el propósito de estudiar las propiedades elásticas en volumen.

Las muestras depositadas a 77 y 150 K se descartaron para el estudio de las propiedades elásticas debido a una mala adherencia entre el sustrato y la capa de carbono. Este efecto se produce debido a los cambios de temperatura en la muestra. Tras el depósito a una temperatura muy por debajo de ambiente, se pueden producir tensiones entre la capa y el sustrato a medida que el sistema recupera la temperatura ambiente, debido a la diferencia entre sus coeficientes de dilatación térmica. Este efecto es más acusado cuando la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica de los materiales es mayor.

4.3.- Caracterización estructural y morfológica.-

4.3.1.- Reflectividad de rayos X.-

Se ha determinado el grosor de las láminas delgadas de carbono mediante reflectividad de rayos X y mediante técnicas de perfilometría. En la Figura 4.2 se representan los diagramas de reflectividad de rayos X obtenidos para láminas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, desde 200 a 400 K.

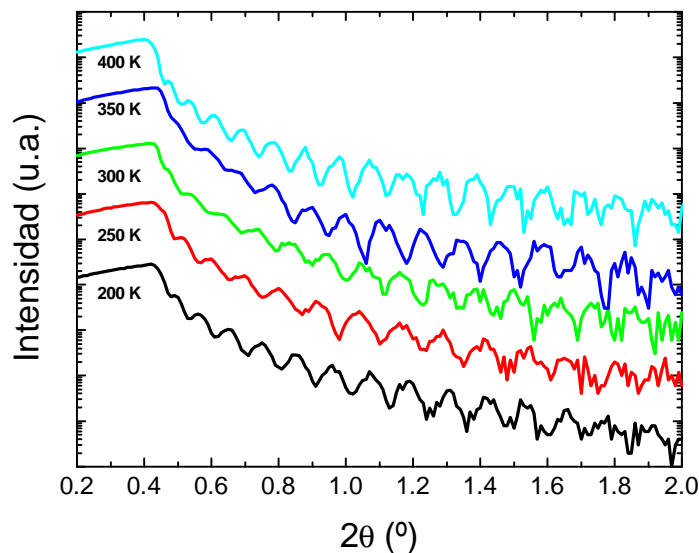


Fig 4.2.-Diagramas de reflectividad de rayos X de muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Los espectros han sido desplazados verticalmente para una mejor observación.

La técnica de reflectividad de rayos X es adecuada para láminas con grosores inferiores a unos 200 nm, debido a que a mayores grosores las interferencias producidas entre lámina y sustrato son muy próximas entre sí y no es posible resolverlas. En consecuencia, se ha utilizado la técnica de perfilometría para obtener el grosor de las muestras más gruesas. Se ha colocado cinta de teflón como máscara sobre el sustrato antes del depósito, con la se consigue un borde abrupto entre la superficie de la muestra

y la del sustrato. En la Figura 4.3 se representa el perfil de una muestra con un grosor aproximado de 0.6 micras medido mediante perfilometría.

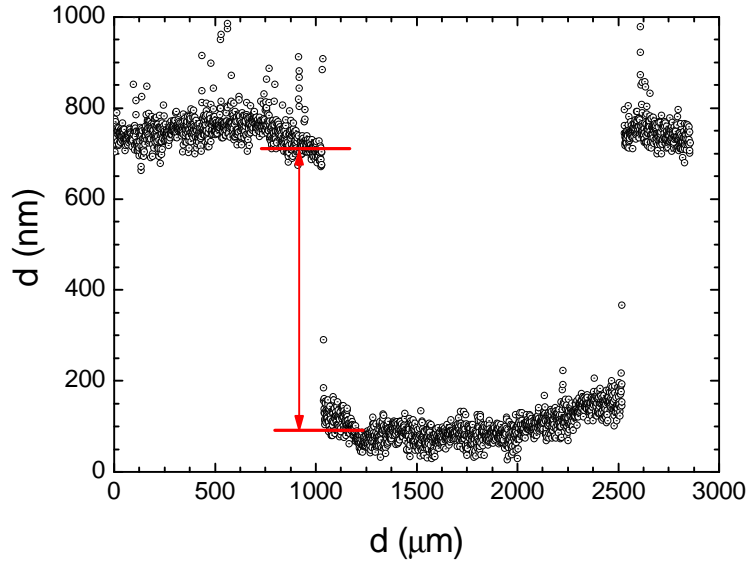


Fig 4.3.-Medida de perfilometría de una muestra de carbono depositada por sputtering durante 12 horas a 10 W de potencia.

Los grosores obtenidos a partir de las medidas de reflectividad de rayos X en las muestras que han sido objeto de caracterización elástica se dan en la Tabla 4.1 junto con el grosor de la muestra utilizada para los cálculos de las propiedades elásticas de volumen.

Se han seleccionado estas muestras porque los grosores obtenidos son lo suficientemente próximos como para poder realizar una buena comparación en las medidas con espectroscopía Brillouin; de manera que variando ligeramente el ángulo sagital del experimento podremos obtener un valor de $k \times h$ idéntico para todas las muestras.

En la Tabla 4.1 se han incluido los valores de densidad calculados a partir del ángulo crítico¹⁰⁷ medido en los diagramas de reflectividad mediante la ecuación

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \pi}{\lambda^2 r_0 N_A} \frac{M_C}{Z_C} \quad (4.1)$$

donde $M_c = 12.01115$ g/mol es la masa molar del carbono y Z_c su número atómico.

Tabla 4.1.-Grososres medidos mediante XRR y perfilometría (*) de las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Los valores de densidad de las muestras de carbono se han calculado a partir de la medida ángulo crítico a partir de los difractogramas de XRR.

Temperatura sustrato (K)	Grosor (nm)	Densidad (g/cm³)	Enlaces sp³ (%)
200	71.2 ± 0.3	2.199 ± 0.002	20.3 ± 0.1
250	65.7 ± 0.8	2.138 ± 0.005	15.9 ± 0.1
300	73.6 ± 0.6	2.158 ± 0.003	17.4 ± 0.1
350	70.8 ± 0.5	2.078 ± 0.002	11.5 ± 0.1
400	79.7 ± 0.5	2.219 ± 0.002	21.8 ± 0.1
300 (*)	560 ± 10		

4.3.2.- Difracción de rayos X.-

Se ha realizado la caracterización mediante difracción de rayos X con el objetivo de comprobar la estructura cristalina de las láminas delgadas de carbono. Es conocido¹⁰⁸ que el grafito tiene un pico de difracción en $2\theta = 26.38^\circ$, asociado a los planos (0002) de su estructura hexagonal, mientras que el diamante lo tiene en $2\theta = 43.93^\circ$, asociado a los planos (111) de su forma cúbica. Como se puede observar en los patrones de difracción experimentales de la Figura 4.4, no existe cristalinidad en las muestras, lo que determina que en el depósito de láminas delgadas mediante sputtering magnetrón, a partir de un sustrato de grafito, se forman láminas de carbono amorfo. Se observa una cierta estructura en el rango de ángulos 2θ entre 15° y 36° , justo alrededor de la zona de la señal asociada al grafito. Las señales que se observan alrededor de los 15° en tres de las muestras son simples “artefactos” debidos al portamuestras, mientras que a $2\theta = 33^\circ$ aparece ocasionalmente un pico debido al sustrato de Si (001).

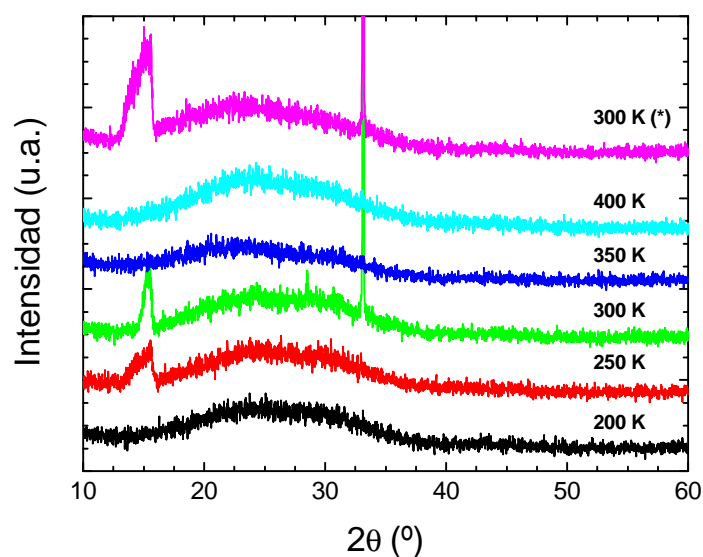


Fig 4.4.-Difractogramas de rayos X de las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

4.4.- Caracterización composicional por espectroscopía

Raman.-

La espectroscopía Raman es una técnica especialmente útil para determinar la estructura de materiales basados en carbono, ya que las señales Raman de sus diferentes formas alotrópicas son bien conocidas¹⁰⁹. La señal del diamante (enlaces sp^3) se encuentra aproximadamente alrededor de los 1332 cm^{-1} , mientras que a 1550 cm^{-1} se encuentra la señal de grafito (G) o de enlaces sp^2 . Además de estas señales principales se encuentran otras bien determinadas: alrededor de los 1360 cm^{-1} aparece la señal D, asociada a la estructura desordenada del grafito¹⁰⁹ y alrededor de los 1135 cm^{-1} se encuentra la señal llamada nsDC, asociada a nanocristales de diamante¹¹⁰. Por otra parte, si la luz incidente tiene energía en el rango del ultravioleta es posible detectar el llamado pico T^{111,112}, alrededor de los 1060 cm^{-1} . Esta señal se debe a fenómenos de resonancia de los enlaces σ y está directamente asociada a la cantidad de enlaces sp^3 en el material.

En la Figura 4.5 se pueden observar los espectros Raman, en el rango entre 900 y 2000 cm^{-1} , de las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. El pico situado a 970 cm^{-1} se debe a una contribución Raman de segundo orden del sustrato de Si (001). La banda observada entre 1100 y 1800 cm^{-1} corresponde a la señal conjunta formada por los picos D y G, ya que el carácter amorfo de las muestras hace que no se puedan resolver sencillamente ambas contribuciones. Hay que tener en cuenta que la sección eficaz Raman¹¹³ de la señal de los enlaces sp^2 es mucho mayor que la de los enlaces sp^3 en el visible, por lo que la señal asociada a enlaces sp^3 puede haber sido enmascarada.

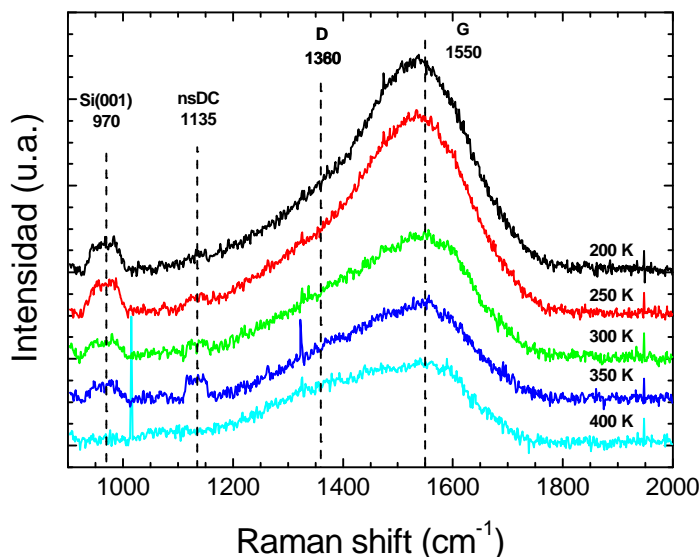


Fig 4.5.-Espectros Raman de las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Los espectros han sido verticalmente desplazados para una mejor observación.

Se debe tener en cuenta que tanto la señal D como la G son debidas a una estructura de grafito (sp^2), pero están asociadas a diferentes tipos de vibraciones en dicha estructura. El pico G está asociado al grafito cristalino, formado por láminas infinitas de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 ; mientras, el pico D, asociado al grafito desordenado, se debe a la ruptura de enlaces de la estructura de grafito. En la Figura 4.6(a) se puede observar el tipo de vibración asociada a cada señal Raman¹⁰⁹. Para una lámina de grafito perfecta únicamente se tendría señal del pico G. Cuando se

producen roturas de enlaces en la lámina de grafito se forman estructuras gráficas más pequeñas, se sigue obteniendo señal G, pero además se obtiene señal D debido a las vibraciones producidas en los extremos de estas estructuras más pequeñas.

El origen del pico D ha sido profundamente estudiado^{114,115,116} y tiene varias explicaciones posibles. Para interpretar correctamente el pico D de la señal Raman en muestras que contienen grafito hay que tener en cuenta la dispersión de los fonones a través del punto K de la zona de Brillouin del grafito (Figura 4.7(b)). La anomalía Kohn¹¹⁷ consiste en que una vibración de la red, de vector de onda \vec{q} , produce un cambio en la densidad de carga iónica. La anomalía ocurre solamente si existen dos estados electrónicos (\vec{k}_1 y $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{q}$) sobre la superficie de Fermi. Piscanec¹¹⁸ demostró la existencia de dos anomalías Kohn en el grafito. Existen dos interpretaciones de la formación del pico D. Por una parte, Reich y Thomsen¹¹⁶ proponen que la señal se produce por una doble resonancia Raman producida en la banda óptica transversal alrededor del punto K de la zona de Brillouin del grafito. Por otra lado, Castiglioni¹¹⁵ propone que se debe al confinamiento de los electrones π debido a la existencia de estructuras de grafito finitas o nanoestructuras de grafito.

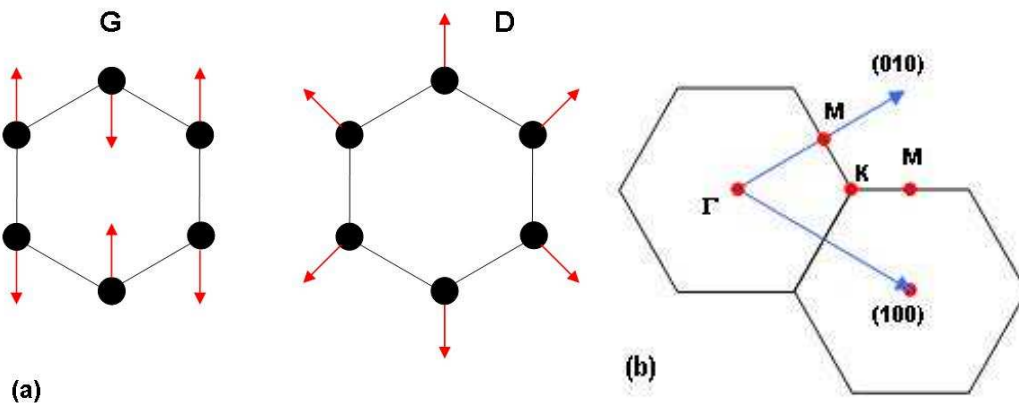


Fig 4.6.-a) Vibraciones¹⁰⁹ de los átomos de carbono asociados a cada tipo de señal Raman.

(b) Zona de Brillouin del grafito. Las flechas marcan los vectores de la red recíproca¹¹⁹.

La principal característica de los materiales basados en carbono y parte fundamental de sus propiedades es la relación de enlaces sp^2/sp^3 . Como ya se comentó anteriormente, la diferencia en la relación de enlaces lleva a la formación de materiales con

propiedades tan extremas como las del grafito y el diamante. Algunas técnicas como la resonancia magnética nuclear (NMR) o la espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS) son capaces de obtener la cantidad de enlaces sp^3 de una muestra de carbono, pero son técnicas destructivas y más costosas en tiempo y recursos. Mediante espectroscopía Raman ultravioleta es posible obtener un valor de la relación de enlaces sp^2/sp^3 calculando el cociente entre las intensidades integradas de los picos T y G ($I(T)/I(G)$). Aunque la proporción de enlaces sp^2/sp^3 no es directamente proporcional a dicho cociente se puede tomar como una buena aproximación de la cantidad de enlaces sp^3 en la muestra. En la Figura 4.7 se puede observar la forma de la estructura de carbono según el tipo de enlace predominante. Con un 100 % de enlaces sp^2 se tiene la estructura cristalina continua del grafito y con un 100 % de enlaces sp^3 la estructura de diamante. Entre estas dos estructuras principales aparecen otros tipos según la proporción de enlaces: con un 90 % de enlace sp^2 se forma el grafito nanocristalino (nc grafito), formado por nanoestructuras de grafito discontinuas; alrededor de un 80 % de enlaces sp^2 se forma el llamado carbono amorfo (a-C), compuesto por pequeñas estructuras de grafito desordenadas; el carbono amorfo tetraédrico (ta-C) se forma cuando la proporción de enlaces sp^3 varía entre el 50 y el 90 % y está formado por estructuras tetraédricas desordenadas.

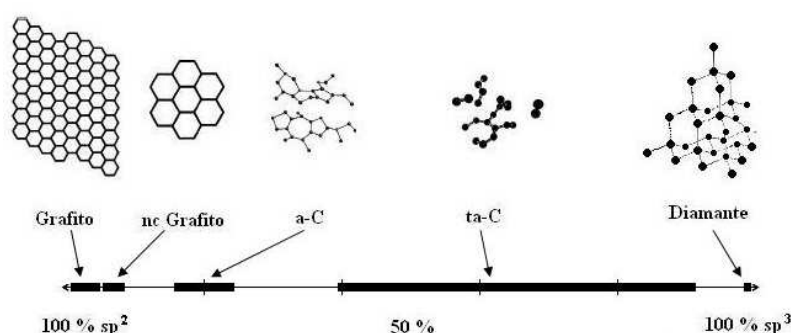


Fig 4.7.-Estructura¹¹⁴ de las muestras de carbono según la proporción de enlaces sp^2 y sp^3 . Se ha empleado la siguiente nomenclatura: nc grafito se refiere a grafito nanocristalino; a-C representa al carbono amorfo y el ta-C equivale al carbono amorfo tetragonal.

Un método para conocer la cantidad de enlaces sp^3 en muestras de carbono sin emplear espectroscopía Raman ultravioleta es mediante la determinación de la densidad aplicando la siguiente ecuación¹⁰⁷

$$\%sp^3 = \frac{\rho - 1.92}{1.37} \quad (4.2)$$

En la Tabla 4.1 se muestra la proporción de enlaces sp^3 para las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato calculada mediante la ecuación 4.2.

Una forma diferente de conocer la estructura de las muestras de carbono es calcular las áreas integradas de los picos característicos de la señal Raman. De esta forma el cociente entre el área integrada del pico D y el G, $I(D)/I(G)$, da una idea de la proporción entre estructura de grafito cristalina y desordenada. Es importante tener en cuenta que las energías de vibración Raman no son exactas y que fluctúan alrededor de los valores indicados¹⁰⁹ al comienzo de este apartado. Este efecto se debe al acoplamiento¹²⁰ entre fonones y electrones con igual vector de onda alrededor del punto K de la zona de Brillouin y puede estar causado por cambios en la estructura, en la densidad o por la longitud de onda del haz incidente. Existen estudios sobre la dispersión de la posición de los picos G y D en el espectro Raman, donde la posición del pico G varía entre 1530 y 1600 cm^{-1} y la del pico D entre 1300 y 1420 cm^{-1} . Ferrari¹²¹ ha estudiado cómo varía la posición del pico G en función del contenido de nitrógeno y de la densidad en muestras de carbono amorfo, obteniendo variaciones de hasta 40 cm^{-1} . Por otro lado, Matthews¹²⁰ ha estudiado la dispersión de la posición del pico D en función de la longitud de onda incidente y muestra cómo la energía del pico D aumenta con la energía de la luz láser incidente. Por su parte Schwan¹²² muestra cómo disminuye la energía del pico G al aumentar la concentración de hidrógeno en muestras de carbono amorfo hidrogenadas (a-C:H).

En el estudio aquí presentado se ha realizado una descomposición de los espectros Raman en sus diferentes componentes, mediante dos métodos diferentes. Por una parte, se han ajustado los componentes de la señal Raman utilizando los valores de energías de vibración reconocidos en la literatura¹⁰⁹ y que han sido introducidos al comienzo de este apartado. Este método lo denominaremos “ajuste forzado”. Por otro lado, se ha

realizado un ajuste libre de las posiciones de las señales, dentro de los márgenes de dispersión conocidos¹²⁰, y se denominará “ajuste libre”.

En las Figura 4.8(a-b) se muestran los ajustes de los componentes de la señal Raman para las muestras depositadas a las temperaturas de sustrato de 200 y 400 K.

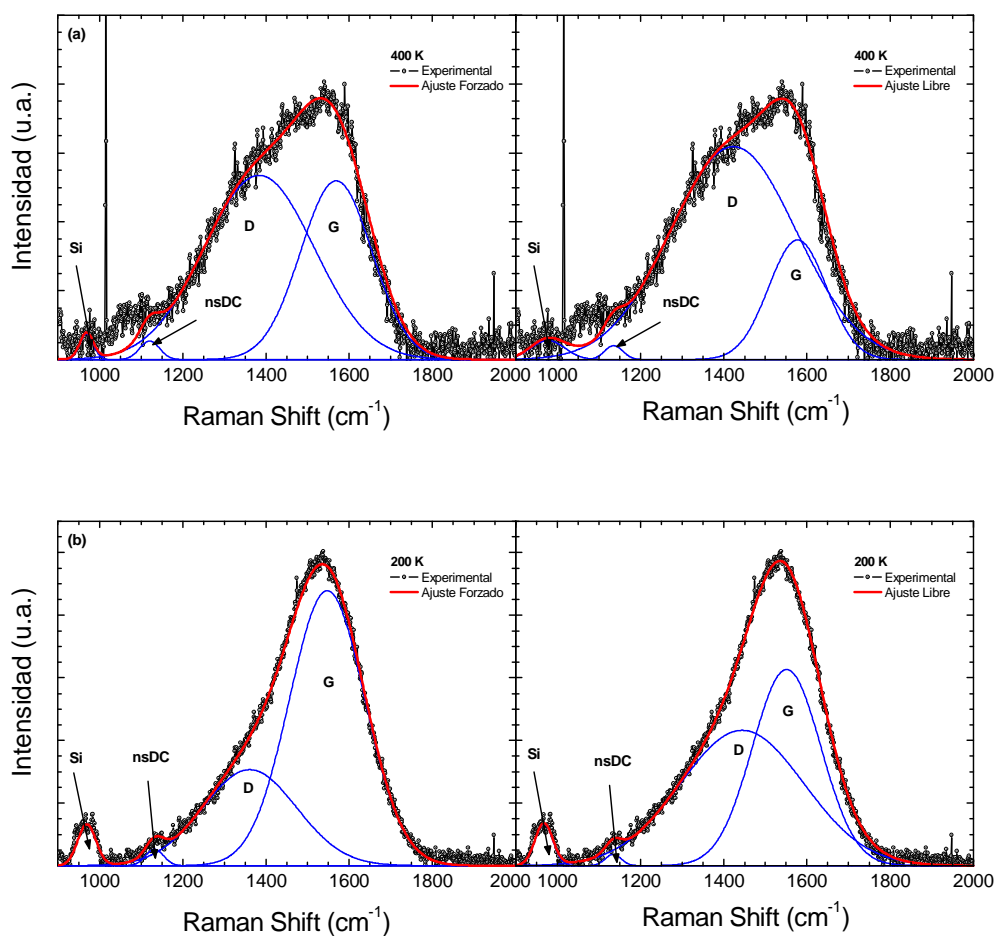


Fig 4.8.-Descomposición del espectro Raman en sus diferentes contribuciones para las muestras depositadas a 400 K (a) y 200 K (b). Las figuras de la izquierda corresponden al ajuste forzado y los de la derecha al ajuste libre.

Se puede ver que existen diferencias sustanciales entre los dos tipos de ajustes. Cuando el ajuste se realiza de modo libre el pico G tiende a reducirse mientras que el D aumenta frente al ajuste con valores fijos. Aunque existen diferencias en las alturas y posiciones de los picos según el tipo de ajuste, como se observa en la Figura 4.9, la evolución del cociente $I(D)/I(G)$ con la temperatura de sustrato empleada en el depósito

(Figura 4.10) es básicamente la misma para ambos casos. El comportamiento se puede resumir de la siguiente manera: por un lado el pico G disminuye su tamaño con la temperatura de sustrato empleada, mientras que el pico D aumenta con la temperatura de sustrato.

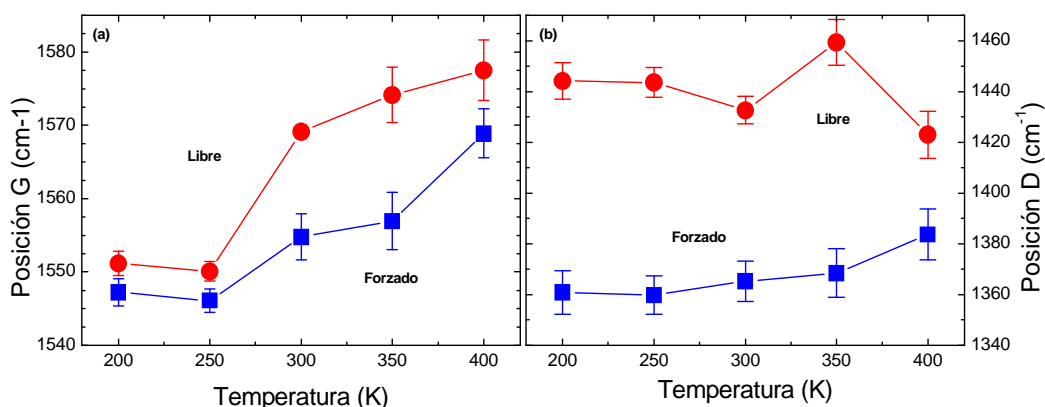


Fig 4.9.-Dispersión de la posición de los picos G (a) y D (b) según el tipo de ajuste de componentes realizado.

El objetivo de la caracterización mediante espectroscopía Raman es el estudio del cociente $I(D)/I(G)$ en función de la temperatura de sustrato para evaluar cómo varía la proporción entre las estructuras desordenadas y cristalina. Por otra parte es interesante resaltar el método de trabajo realizado y tener en cuenta que los errores en los ajustes de los componentes son muy pequeños en los dos métodos empleados.

Como ya se ha dicho anteriormente, el cociente entre las áreas integradas de los componentes de la señal Raman da una proporción entre los enlaces sp^2 asociados a la estructura desordenada y los asociados a una estructura de grafito cristalino. En la Figura 4.10 se representa el cociente $I(D)/I(G)$ frente a la temperatura de sustrato para los ajustes libre y forzado de la posición de los picos G y D. Para ello se han utilizado las áreas integradas obtenidas de la descomposición de los espectros Raman.

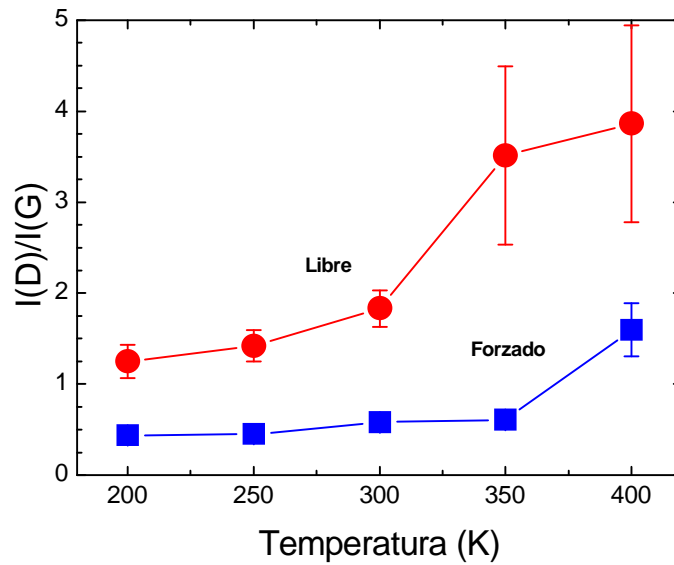


Fig 4.10.-Cociente entre las áreas integradas asociadas a las señales D y G para los dos métodos de ajuste estudiados.

Se puede ver que se obtiene una mayor proporción de la estructura de grafito cristalino en las muestras depositadas a bajas temperaturas, donde el cociente $I(D)/I(G)$ se minimiza. Del mismo modo, la preparación de láminas de carbono mediante sputtering a altas temperaturas de sustrato favorece el carácter desordenado. Onoprienko y Yanchuk¹⁰⁵ estudiaron el comportamiento de láminas de carbono preparadas a mayores temperaturas, hasta 1000 K, obteniendo un máximo del cociente $I(D)/I(G)$ entorno a los 700 K. Siguiendo el esquema presentado por Ferrari y Robertson¹¹⁴, los materiales de carbono (Figura 4.7) se pueden agrupar en tres fases, según la proporción de enlaces sp^3 , y se asocia cada una de ellas a los valores del cociente $I(D)/I(G)$. La primera fase correspondería al paso de grafito cristalino al grafito nanocristalino, formado por apenas un 5 % de enlaces sp^3 y valores de $I(D)/I(G)$ mayores de 2. La segunda fase abarcaría el paso al carbono amorfo, donde el contenido de enlaces sp^3 es del orden del 20 % y el valor de $I(D)/I(G)$ entre 0.5 y 2. Finalmente, la tercera fase corresponde a la formación del carbono amorfo tetraédrico, donde la cantidad de enlaces sp^3 llegaría hasta el 85 % y el cociente $I(D)/I(G) < 0.5$, a partir del cual se tiene un material cercano al diamante.

El cociente $I(D)/I(G)$ aporta también información sobre el parámetro de red promedio de la estructura cristalina del material en el plano. Tuinstra y Koenig¹²³ propusieron el parámetro de red promedio del cristal L_a mediante la siguiente expresión

$$L_a = C(\lambda) \frac{I(G)}{I(D)} \quad (4.3)$$

donde $C(\lambda) = 44 \text{ \AA}$ para la longitud de onda¹²⁴ que se ha empleado experimentalmente (514.5 nm).

Mediante el estudio realizado por espectroscopía Raman se puede concluir que la temperatura de sustrato favorece la formación de la estructura desordenada del grafito, mientras que la formación de la estructura cristalina se ve favorecida a bajas temperaturas.

4.5.- Caracterización propiedades elásticas.-

4.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-

Se ha realizado una caracterización de las muestras mediante espectroscopía Brillouin de alta resolución con el objetivo de obtener información sobre la velocidad de la onda de superficie en las muestras de carbono en función de la temperatura de sustrato empleada en el crecimiento. En la literatura existen trabajos sobre las propiedades elásticas de materiales basados en carbono como grafito^{25,125} o ta-C²⁶ medidos con espectroscopía Brillouin y, por otro lado, estudios teóricos sobre las constantes elásticas del grafito¹²⁶. Existen también estudios de las propiedades elásticas para materiales basados en carbono en función de la temperatura de sustrato empleada. Por ejemplo Onoprienko y Yanchuk¹⁰⁵ estudian la evolución de las propiedades elásticas en función de la temperatura de sustrato empleada, en el rango entre 300 y 1000 K, para muestras de carbono amorfo depositadas por sputtering. En este estudio se comparan muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato con otras depositadas a temperatura ambiente y tratadas térmicamente, a las mismas temperaturas anteriores,

después del crecimiento. Por un lado, obtienen valores del módulo elástico mayores cuando emplean la temperatura durante el crecimiento y no posteriormente. Por otro lado, al aumentar la temperatura se produce una disminución del módulo elástico, que es mucho más acusada en el caso de emplear la temperatura durante el depósito.

Según Beghi y Bottani¹²⁷, el cálculo de las constantes elásticas en el grafito, especialmente el valor de c_{44} , es de gran dificultad debido a las dislocaciones existentes en los planos del grafito, que oscilan a ciertas frecuencias provocando valores falsos en la estimación de las constantes elásticas. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, la espectroscopía Brillouin ha demostrado ser una técnica ideal para vencer estas dificultades.

El estudio experimental ha sido realizado en la configuración de “backscattering”. Las medidas se realizaron eligiendo el ángulo sagital adecuado para que el producto $k \times h$, donde $k = 4\pi \sin(\theta_s)/\lambda$, fuera constante en todas las muestra, con el objetivo de poder compararlas directamente sin que influya ningún otro factor. El ángulo azimutal empleado por la configuración experimental fue elegido de manera que la transferencia de momento dé lugar a la medida de los fonones de superficie que se propagan en la dirección $\langle 110 \rangle$ del sustrato de Si (001).

En la Figura 4.11 se muestran los espectros experimentales obtenidos para las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, en las que se ha utilizado un valor de $k \times h = 1.563$.

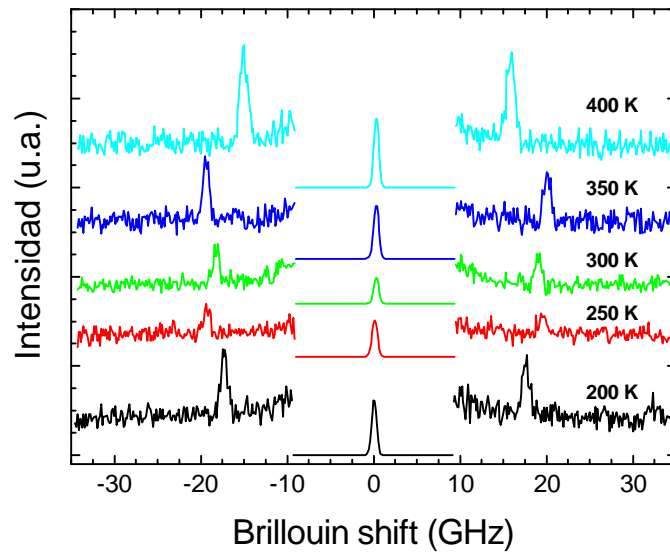


Fig 4.11.-Espectros Brillouin de las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, donde se observa claramente el modo Rayleigh de propagación.

En cada muestra se observa el modo Rayleigh, que corresponde al fonón acústico de superficie. De la posición de los picos se puede obtener la velocidad de propagación de la onda acústica de superficie (v_{SAW}), mediante la ecuación $v_{SAW} = f\lambda/2\sin(\theta_s)$, donde f es la frecuencia, λ la longitud de onda incidente y θ_s el ángulo sagital. Los valores obtenidos se representan en la Figura 4.12.

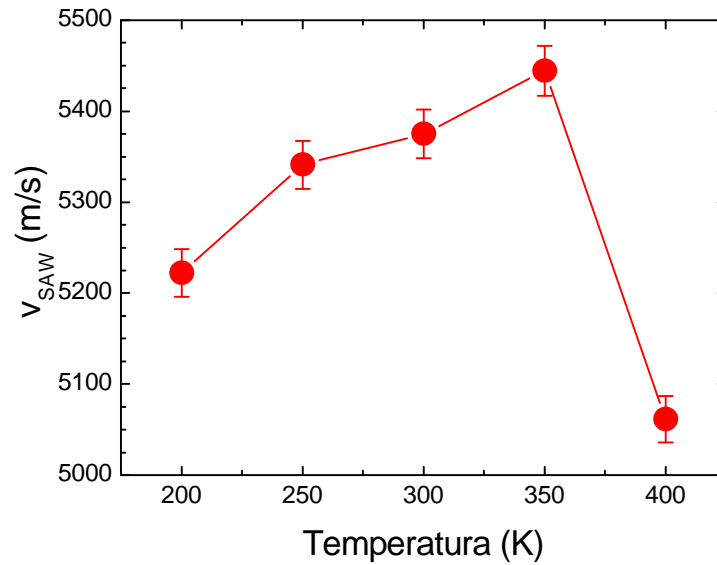


Fig 4.12.-Valores de velocidad de la onda de superficie (v_{SAW}) para cada una de las muestras de carbono depositadas a diferentes temperaturas de sustrato en una configuración de $k \times h = 1.563$.

Se observa que el valor de la velocidad de la onda de superficie tiene un subida con la temperatura de preparación hasta 350 K y una caída abrupta para la muestra depositada a 400 K, que rompe el comportamiento creciente de la velocidad con la temperatura. Se pueden relacionar estos resultados con los mostrados en la Figura 4.10 para el cociente $I(D)/I(G)$. La velocidad de la onda de superficie sigue el mismo comportamiento que el cociente $I(D)/I(G)$ según la temperatura de depósito hasta los 350 K. Para la muestra crecida a 400 K se observa un menor contenido en grafito cristalino frente al resto de muestras lo que puede ser apuntado como la causa de la disminución del valor de la velocidad de la onda de superficie. Este resultado está en concordancia con el mostrado por Onoprienko y Yanchuk¹⁰⁵, que obtienen una disminución del módulo elástico frente a la temperatura de crecimiento en muestras preparadas entre 300 y 1000 K. Por tanto, se puede pensar en la existencia de una proporción máxima de grafito desordenado para la cual la velocidad de la onda de superficie es máxima.

4.5.2.- Simulaciones velocidad velocidad SAW.-

Se han realizado simulaciones del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie, en función de $k \times h$, considerando las constantes elásticas y la densidad de una lámina de grafito sobre sustrato de Si (001), con el objetivo de comparar los resultados con los obtenidos experimentalmente mediante espectroscopía Brillouin. Para la simulación se han empleado las constantes elásticas obtenidas por Michel y Verbeck¹²⁶ mostradas en la Tabla 4.2. Partiendo de un modelo de fuerzas constantes para la dispersión de fonones, en los planos de grafito, calculan los coeficientes de tensión para una lámina de grafeno, a partir de los cuales obtienen las constantes elásticas para el grafito extendiendo las interacciones entre los diferentes planos que forman el grafito. Se ha supuesto una simetría hexagonal para el grafito, donde c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} y c_{44} son independientes ($c_{23} = c_{13}$, $c_{55} = c_{44}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$ y el resto son cero) y una densidad $\rho = 2.267 \text{ g/cm}^3$.

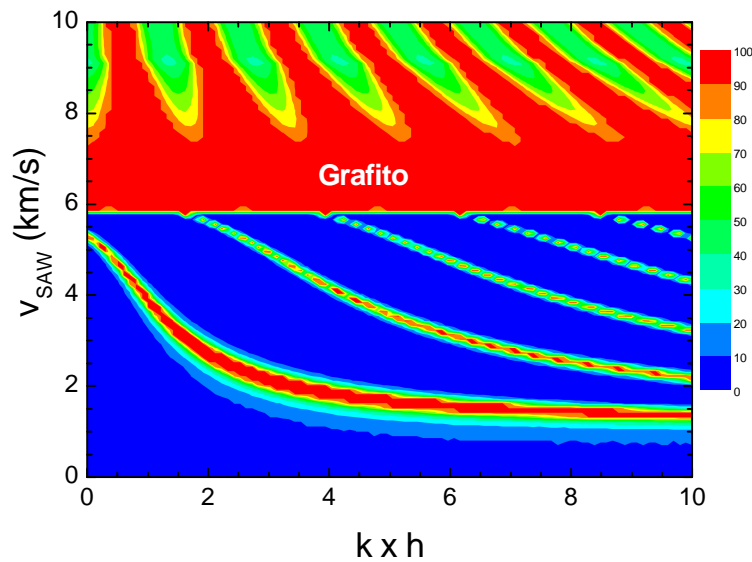


Fig 4.13.-Representación de las curvas de nivel de la simulación de la velocidad de la onda de superficie para el grafito en función del valor de $k \times h$. Los valores de las constantes elásticas han sido obtenidos de Michel y Verbeck¹²⁶.

En la Figura 4.13 se representa el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie, en función de $k \times h$, obtenido para el grafito, donde se observa el modo Rayleigh y varios modos Sezawa. Para valores altos de $k \times h$ los efectos del sustrato se minimizan, obteniéndose una velocidad constante para el material, entorno a 1310 m/s, mientras que para láminas muy delgadas, $k \times h < 4$, los efectos del sustrato son mucho más determinantes en el comportamiento de v_{SAW} . Entorno a los 5800 m/s se tiene la velocidad de corte correspondiente a la velocidad transversal del sustrato de Si. El valor de la velocidad de propagación de la onda acústica de superficie en el grafito está alrededor de los 3300 m/s, para $k \times h = 1.563$, que corresponde a la configuración experimental.

A partir de los valores de las constantes elásticas del grafito se puede obtener una estimación de los valores de las constantes elásticas para láminas de carbono amorfo, con objeto de compararlo con los obtenidos experimentalmente en las muestras estudiadas. Utilizando los promedios Voight y Reuss⁴² se puede obtener una estimación de las constantes elásticas del material de forma que sus propiedades elásticas no tengan una dirección preferente (Tabla 4.2). Estos promedios representan el límite máximo y mínimo, respectivamente, para las constantes elásticas efectivas de un material formado por cristales agregados. Este tipo de aproximaciones son muy útiles para materiales policristalinos que no tienen una textura preferente, por lo que se pueden considerar elásticamente isótropos. La aproximación Voigt supone una deformación o “strain” uniforme en el material, mientras que el método Reuss supone una tensión o “stress” uniforme a lo largo del material. Por otra parte, se calcula el promedio Hill⁴⁹ como la media aritmética de los dos promedios anteriores y se toma como la mejor aproximación para las propiedades elásticas efectivas de un material elásticamente isótropo. Los valores obtenidos en estos cálculos de las constantes elásticas se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2.-Valores de las constantes elásticas empleados en las simulaciones teóricas así como los obtenidos de las muestras experimentales.

Temperatura sustrato (K)	Densidad (g/cm ³)	Constantes elásticas (GPa)					
		c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	c ₃₃	c ₄₄	c ₆₆
Grafito (Michel-Verbeck ¹²⁶)	2.267	1211.3	275.5	0.59	36.79	4.18	468
Grafito isótropo	Promedio Voigt	1.900	655.8	174.2		240.8	
	Promedio Reuss	1.900	47.9	28.7		9.6	
	Promedio Hill	1.900	351.9	101.5		125.2	
	Experimental	2.158	540.6	416.2		62.2	
Si(001) Sustrato	2.329	165.6	63.9			79.5	

En la Figura 4.14 se han representado las simulaciones realizadas utilizando las constantes elásticas (Tabla 4.2) calculadas mediante los métodos Voigt y Reuss, a partir de los valores de las constantes elásticas del grafito, para el carbono amorfo sobre un sustrato de Si (001).

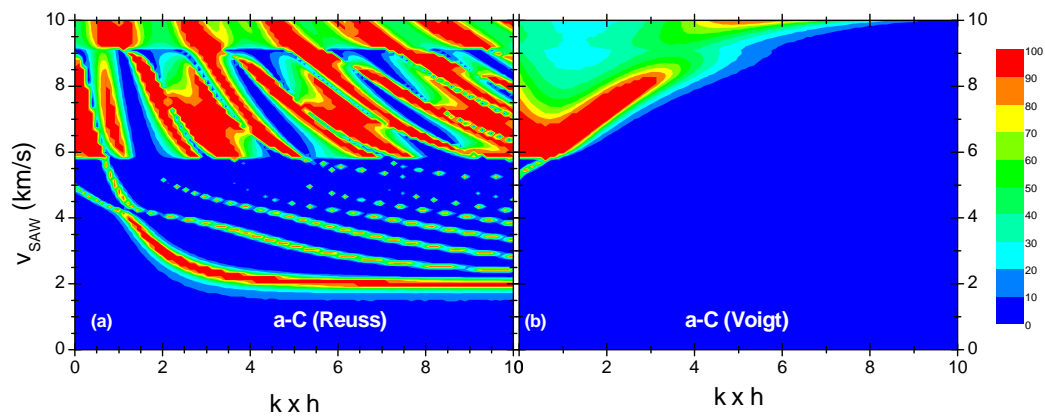


Fig 4.14.-Representación de las curvas de nivel de las simulaciones del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del $k \times h$ para las aproximaciones Reuss (a) y Voigt (b). Se han utilizado las constantes elásticas mostradas en la Tabla 4.2.

En la Figura 4.14(a) se representa la simulación para el promedio Reuss. Se puede observar un comportamiento parecido al del grafito sobre sustrato de Si representado en la Figura 4.13. La velocidad de la onda de superficie decae al aumentar el valor de $k \times h$. Este fenómeno es típico de materiales que presentan un comportamiento elástico más blando que el sustrato sobre el que están depositados, de manera que el efecto del sustrato se minimiza para grosores grandes (valores grandes de $k \times h$). El valor de la velocidad de la onda de superficie está entorno a los 2020 m/s para un $k \times h = 10$. Se observa también cómo el modo fundamental Rayleigh interacciona ligeramente con uno de los modos Sezawa. Por otra parte, en la Figura 4.14(b) se representa la simulación para el promedio Voigt en la que se puede observar que dicho promedio da lugar a un material en el que la velocidad de propagación de la onda de superficie es mayor que en el sustrato.

En la Figura 4.15 se representa el promedio Hill obtenido a partir de los promedios Voigt y Reuss.

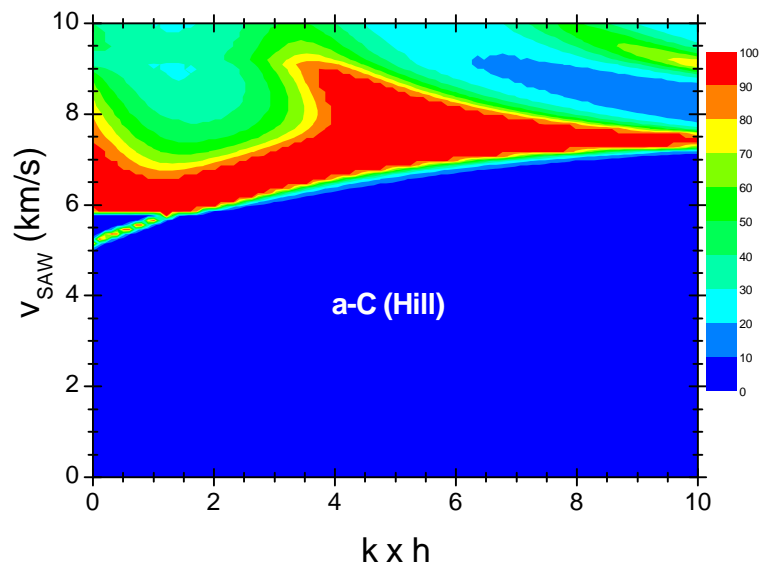


Fig 4.15.-Representación de las curvas de nivel de la simulación del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del $k \times h$ para el carbono amorfo, calculado a partir de las constantes elásticas calculadas por el promedio Hill (Tabla 4.2).

Se observa cómo en el promedio Hill la velocidad de la onda de superficie se propaga a mayor velocidad en la lámina que en el sustrato de Si. En el carbono amorfo calculado por el promedio Hill se obtiene un valor de velocidad de la onda acústica de superficie de alrededor de 5900 m/s.

Se han determinado los valores de las constantes elásticas para una muestra gruesa, de 0.6 micras, depositada a temperatura ambiente. En el caso de un material transparente y suficientemente grueso se puede estimar el valor de las constantes elásticas para una estructura cúbica e isotrópica a partir de las velocidades de propagación de los fonones longitudinal y transversal. Para ello es necesario conocer la densidad de la muestra. Las constantes elásticas c_{11} y c_{44} vienen definidas por

$$c_{11} = \rho v_l^2 \quad (4.4)$$

$$c_{44} = \rho v_t^2 \quad (4.5)$$

$$c_{12} = c_{11} - 2c_{44} \quad (4.6)$$

donde ρ es la densidad del material, v_l la velocidad del fonón longitudinal y v_t la velocidad del fonón transversal. El valor de la velocidad v_t se puede obtener a partir de la velocidad de la onda de superficie mediante la relación¹²⁸

$$v_{SAW} = v_t \frac{0.87c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + 2c_{12}} \quad (4.7)$$

Utilizando las ecuaciones 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 se obtiene una ecuación de tercer grado para la velocidad transversal.

$$4v_t^3 - 4v_{SAW}v_t^2 - 2.87v_l^2v_t + 3v_{SAW}v_l^2 = 0 \quad (4.8)$$

Además del valor de la velocidad de la onda de superficie es necesario conocer la velocidad de propagación de la onda de volumen v_l .

Es posible obtener información de la onda acústica de volumen (BAW, Bulk Acoustic Wave) mediante espectroscopía Brillouin midiendo las frecuencias de vibración del

fonón longitudinal en el plano de la muestra. Para ello se ha usado una muestra de suficiente grosor (Tabla 4.1, a 300 K (*)). En la Figura 4.16 se ha representado el espectro Brillouin de la muestra empleada para las medidas de fonones de volumen, donde pueden observarse los picos debido al fonón longitudinal.

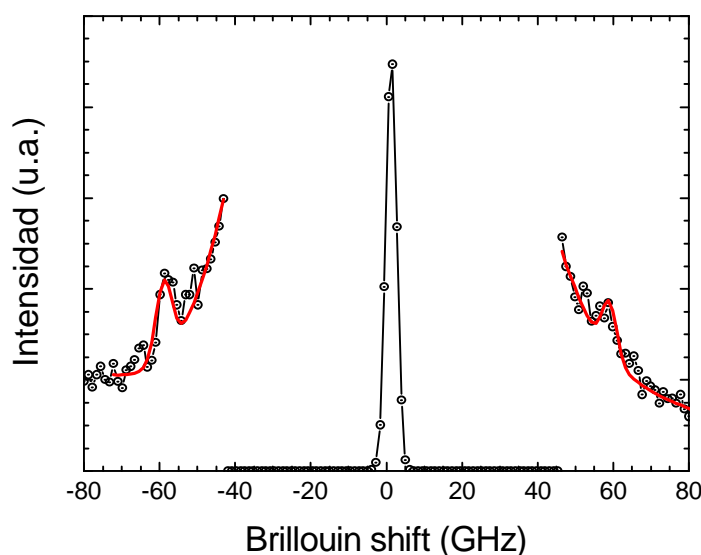


Fig 4.16.-Espectro Brillouin de una muestra de 0.6 micras de grosor. Se puede observar el ajuste de los picos.

Del valor de frecuencia obtenido para el fonón longitudinal se obtiene que la velocidad longitudinal $v_l = 16650$ m/s.

Para el cálculo experimental de las constantes elásticas se han empleado los valores obtenidos para la muestra depositada a temperatura ambiente (300 K), donde $\rho = 2.158$ g/cm³ (Tabla 4.1), $v_l = 16650$ m/s y $v_{SAW} = 5374.96$ m/s. Utilizando la ecuación 4.7 se ha obtenido $v_t = 5665$ m/s.

A partir de estos resultados se pueden calcular las constantes elásticas experimentales utilizando las ecuaciones 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7. Los valores obtenidos están recogidos en la Tabla 4.2.

En la Figura 4.17 se ha representado la simulación del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función de valor de $k \times h$ para la muestra experimental depositada a temperatura ambiente. Vemos cómo el material depositado sobre sustrato de Si tiene unas propiedades elásticas semejantes a las del sustrato ya que

se observa un comportamiento prácticamente constante de la velocidad de las ondas acústicas de superficie con $k \times h$, con un valor aproximado de $v_{SAW} = 5450$ m/s.

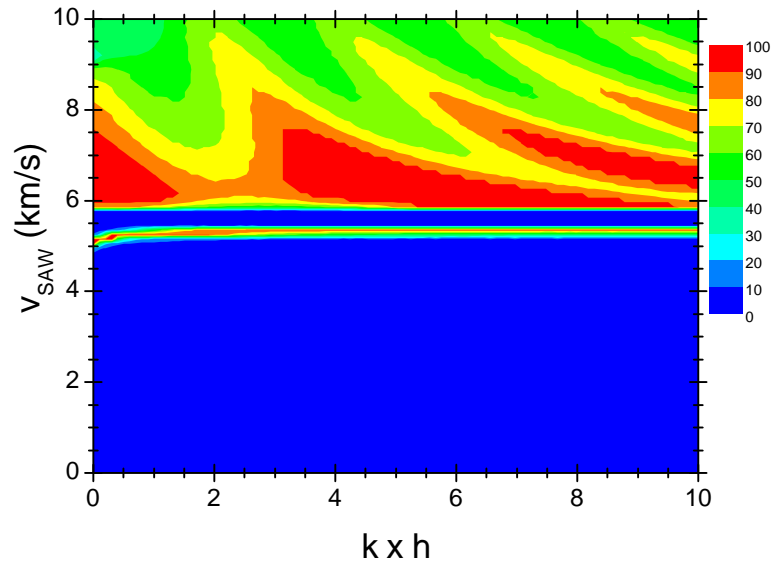


Fig 4.17.-Representación de las curvas de nivel de la simulación de la velocidad de la onda de superficie empleando los valores de las constantes elásticas (Tabla 4.2) obtenidos de los resultados experimentales.

Se pueden comparar los resultados de las simulaciones del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie para el grafito y el carbono amorfo, con la realizada a partir de las constantes elásticas obtenidas experimentalmente. Se observa que el comportamiento de las muestras depositadas por sputtering se acerca más al mostrado por el carbono amorfo. La formación de cierta cantidad de estructura desordenada de grafito puede provocar el aumento de la velocidad de la onda de superficie en comparación con la del grafito cristalino.

4.6.- Resumen y conclusiones.-

Se ha estudiado la evolución de las propiedades elásticas de láminas delgadas de carbono depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato, entre 200 y 400 K, sobre Si (001) a partir de un blanco de grafito.

- En la caracterización estructural mediante difracción de rayos X se observa la formación de una estructura amorfa.
- A partir de los resultados de espectroscopía Raman se observa que en la estructura de carbono amorfo aparecen señales asociadas a los enlaces sp^2 de estructuras de grafito cristalino y desordenado. Por otra parte, a partir de los resultados del cociente $I(D)/I(G)$ se observa que la proporción de grafito cristalino aumenta cuando se depositan láminas a temperaturas de sustrato por debajo de ambiente, mientras la proporción de grafito desordenado se ve favorecida cuando aumenta la temperatura de sustrato. A temperaturas de sustrato mayores de 350 K se produce un cambio más pronunciado en el carácter desordenado de la película, disminuyendo bruscamente la proporción de grafito cristalino.
- De los resultados obtenidos mediante espectroscopía Brillouin se observa que el valor de la velocidad de la onda de superficie aumenta con la temperatura de sustrato empleada en la preparación. Este comportamiento se observa en el cociente $I(D)/I(G)$, en el que aumenta la proporción de grafito desordenado al aumentar la temperatura de sustrato. En cambio, para la temperatura de sustrato de 400 K se produce un descenso abrupto de la velocidad de la onda de superficie. En relación con el valor del cociente $I(D)/I(G)$ se puede explicar como la existencia de una máxima cantidad de grafito desordenado en la muestra que contribuye positivamente en la velocidad de la onda de superficie. El máximo de desorden se encuentra en $I(D)/I(G) = 0.60$, obtenido en la muestra depositada a 350 K de temperatura de sustrato. Los resultados experimentales obtenidos en la literatura para temperaturas mayores a 400 K mantienen el comportamiento obtenido en este estudio.

- Las diferencias observadas entre los valores obtenidos experimentalmente y los obtenidos por simulación indican que el carbono amorfo es elásticamente diferente al grafito policristalino, que se tomo como referencia para realizar las simulaciones. Esta diferencia se observa en el valor de las constantes elásticas, especialmente en c_{44} , que muestra un valor mucho menor de lo esperado por las simulaciones.

CAPÍTULO 5

**PROPIEDADES DE LÁMINAS DE
CARBURO DE BORO SEGÚN EL
CONTENIDO DE NITRÓGENO.-**

5.1.- Introducción.-

El boro es uno de los elementos con mayor número de aplicaciones tecnológicas en múltiples campos y a su vez uno de los menos abundantes. El boro natural está compuesto principalmente por dos isótopos, en un 80.1 % por ^{11}B y el resto por ^{10}B .

El boro se emplea como componente en imanes basados en neodimio, que son los imanes más potentes que existen en la actualidad¹²⁹. Desarrollados en 1983, están formados por $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, formando una estructura cristalina tetragonal. Son ampliamente utilizados en motores de coches o discos duros. Son mucho más potentes, económicos y ligeros que los desarrollados con samario y cobalto, pero en cambio pierden sus propiedades magnéticas a altas temperaturas. Una de las principales propiedades del boro es su alta sección eficaz de absorción de neutrones, especialmente el isótopo ^{10}B . Por ello es empleado en detectores de neutrones y en centrales nucleares como moderador de la reacción.

Existen diferentes tipos de compuestos que contienen boro, entre ellos destacan los carburos de boro (B_xC_y), los nitruros de boro (B_xN_y) y combinaciones de carbono-nitrógeno-boro ($\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$).

El nitruro de boro se forma en diferentes tipos de estructuras. A semejanza del carbono, que se estructura como diamante o grafito, el nitruro de boro se estructura tanto en forma cúbica como hexagonal. La forma cúbica del nitruro de boro ocupa el segundo puesto en la escala Mohs de dureza tras el diamante. Igualmente, se presenta con estructuras en forma tubular. Los nanotubos¹³⁰ de nitruro de boro, que se emplean en ingeniería aeroespacial por sus especiales propiedades, mezclan una gran dureza con baja densidad. Algunas de sus propiedades superan a la de los nanotubos de carbono; pero, a cambio, su proceso de fabricación es mucho más costoso.

El carburo de boro, B_4C , es uno de los materiales más duros de la naturaleza, es el tercero en la clasificación con un 9.3 en la escala de Mohs. Se obtiene¹³¹ a temperaturas por encima de los 2800 °C por la unión de óxido de boro y grafito. Aunque en la escala está por debajo del diamante y del nitruro de boro cúbico, el carburo de boro es ampliamente empleado al ser más fácil de sintetizar que los dos anteriores, además de ser mucho más estable a altas temperaturas. Entre sus propiedades, destaca por combinar alta dureza, alto módulo elástico y baja densidad.

Por otro lado, los hidruros de boro más un metal, con la forma XBH_4 , se emplean junto con agua en la producción de hidrógeno para su uso como combustible en motores, eliminando la dificultad de almacenamiento y transporte del hidrógeno. También se utiliza como dopante tipo P en semiconductores o como componente de vidrios, en el caso del óxido de boro B_2O_3 .

En esta parte del trabajo se han estudiado las propiedades elásticas de láminas delgadas de carburo de boro depositadas por sputtering magnetrón sobre sustrato de Si. Por otra parte, se han depositado muestras con nitrógeno reactivo, con el objetivo de estudiar la formación y el comportamiento del sistema BCN.

5.2.- Estructura carburo de boro.-

El carburo de boro es el tercer material más duro conocido tras el diamante y el nitruro de boro en forma cúbica. Esta dureza se debe a su especial estructura en forma de icosaedros unidos por cadenas de tres átomos (Figura 5.1). La estructura del carburo de boro depende ligeramente de la estequiometría del compuesto. Aunque es conocido por su estequiometría B_4C , con un 20 % de carbono, su contenido¹³² en carbono puede variar entre un 8.8 % y un 20 %. El carburo de boro tiene una estructura¹³³ romboédrica, formada por un icosaedro con 12 átomos en sus vértices y una cadena lineal de tres átomos. Dentro del icosaedro hay que distinguir entre átomos polares, que se enlazan entre ellos, y ecuatoriales, que enlazan con los átomos de las cadenas.

La composición del icosaedro dependerá de la concentración de carbono del sistema. En el caso ideal de un 20 % de carbono, el icosaedro estará formado por 11 átomos de boro y 1 de carbono, mientras que la cadena tendrá una forma C-B-C, determinando una estequiometría B_4C . Normalmente la concentración de carbono del sistema es menor, formándose una estructura icosáedrica compuesta totalmente por átomos de boro y cadenas C-B-C. Esta composición determina una estequiometría final B_{13}C_2 (aproximadamente un 13 % de carbono). En el caso de un menor contenido de carbono comienzan la formación cadenas de la forma B-B-C.

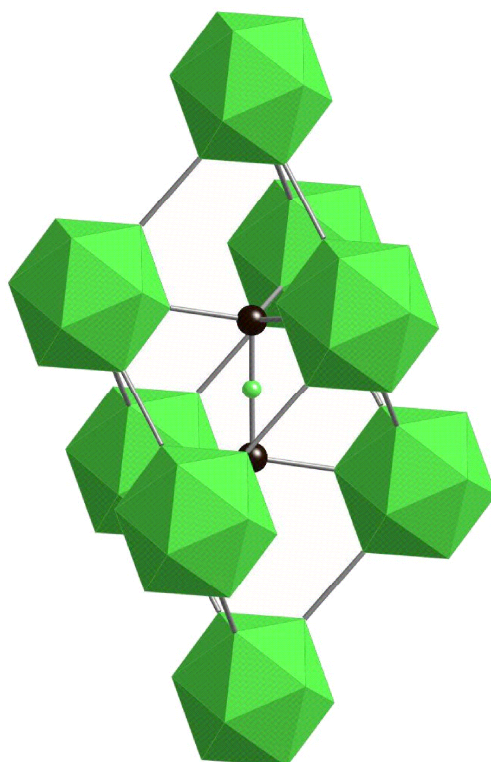


Fig 5.1.-Estructura atómica del carburo de boro $B_{13}C_2$. Los átomos de boro se colocan en los vértices de los icosaedros y en el centro de las cadenas que los unen. Los átomos de carbono, color negro, se posicionan en las cadenas que unen los icosaedros.

Debido a que algunas propiedades, como la densidad electrónica o la sección eficaz de absorción de neutrones, son muy parecidas entre el ^{11}B y el ^{12}C es muy difícil realizar experimentos mediante rayos X o difracción de neutrones para conocer la estructura del carburo de boro. Existen trabajos teóricos que estudian la estabilidad del compuesto según su composición. Larazzi¹³⁴ compara diferentes estructuras teóricas con medidas experimentales de espectroscopias Raman e infrarroja para la estequiometría B_4C . Se suponen tres estructuras diferentes: la cadena lineal formada por tres carbonos, situar un carbono como átomo polar en el icosaedro o en un sitio ecuatorial. Finalmente muestran que la estructura más probable es la formada por un átomo de carbono en un sitio polar del icosaedro y una cadena de C-B-C. Para casos de menor contenido de carbono¹³⁵ se obtiene que las cadenas lineales están formadas por B-B-C.

5.3.- Preparación de las muestras. ERDA ToF-

Se han depositado láminas delgadas de carburo de boro, con y sin nitrógeno, sobre sustrato de Si (001) mediante sputtering magnetrón reactivo. Se ha empleado un blanco de carburo de boro con una estequiometría $B_{4.62}C$, cuya composición (82.15 % de B, 17.77 % de C y 0.07 % de O) ha sido determinada mediante EDX-SEM. Se ha utilizado una fuente RF durante el crecimiento, con una potencia de 103 W, con una presión residual de 10^{-7} mbar y un gas de sputtering con un contenido variable de N_2 y Ar.

Inicialmente, con el objetivo de optimizar las condiciones de crecimiento de las láminas, se ha estudiado cómo varía la tasa de depósito del carburo de boro en función de la presión de Ar. En la Figura 5.2 se muestra cómo la mayor tasa de depósito se obtiene en el rango de presión entre los $6-8 \times 10^{-3}$ mbar, que será utilizada en la preparación de las muestras de este capítulo.

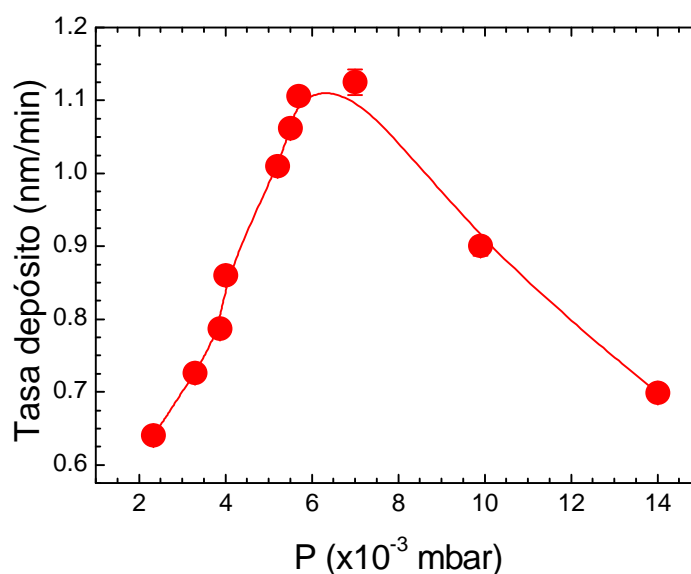


Fig 5.2.-Tasa de depósito de carburo de boro en función de la presión de Ar empleada en el proceso de sputtering.

Como primer paso se ha estudiado la variación de la composición de muestras de BCN en función de la presión parcial de nitrógeno empleada en el crecimiento. Las muestras fueron depositadas a una potencia de 103 W y una presión total de gas durante

el crecimiento del orden de 7×10^{-3} mbar. La presión parcial de nitrógeno se ha obtenido mediante la relación entre los flujos de gases introducidos en la cámara mediante la relación

$$Pp(N) = \frac{\varphi_N}{\varphi_N + \varphi_{Ar}} \quad (5.1)$$

donde φ_N y φ_{Ar} son los flujos de gas de nitrógeno y argón respectivamente. En la Figura 5.3(a) se muestran las concentraciones de los distintos elementos que componen las muestras de BCN, medidas mediante ERDA-ToF en muestras con grosores entre 80 y 105 nm, en función de la presión parcial de nitrógeno empleada en el depósito. Se obtiene una concentración ligeramente superior al 40 % de nitrógeno cuando la presión parcial alcanza el 10 %, manteniéndose constante para presiones parciales mayores. Además, se observa una cierta concentración de oxígeno en las muestras, alrededor del 5 %, constante para todas las presiones parciales de nitrógeno empleadas. Los resultados obtenidos para la concentración de nitrógeno concuerdan con los obtenidos por Freire¹³⁶ en láminas depositadas mediante DC magnetron sputtering a presiones parciales de nitrógeno menores a 25 %, aunque presentan una mayor contaminación de oxígeno, entorno al 8 %, y una concentración de boro mayor que la de nitrógeno. En las Figuras 5.3(b), 5.3(c) y 5.3(d) se muestran los espectros de ERDA ToF correspondientes a las muestras depositadas a presiones parciales de nitrógeno de 0, 33 y 67 %, respectivamente. Se observa en los tres espectros que el oxígeno se encuentra principalmente en la superficie de la muestra, que equivale a los puntos de mayor energía de cada una de las curvas de los distintos elementos, y en la intercara con el sustrato. En la muestra depositada sin nitrógeno apenas aparece una concentración del 3 %, mientras que en las muestras depositadas a presiones parciales de nitrógeno de 33 y 67 % se observa una concentración semejante y de un valor de aproximadamente el 40 %.

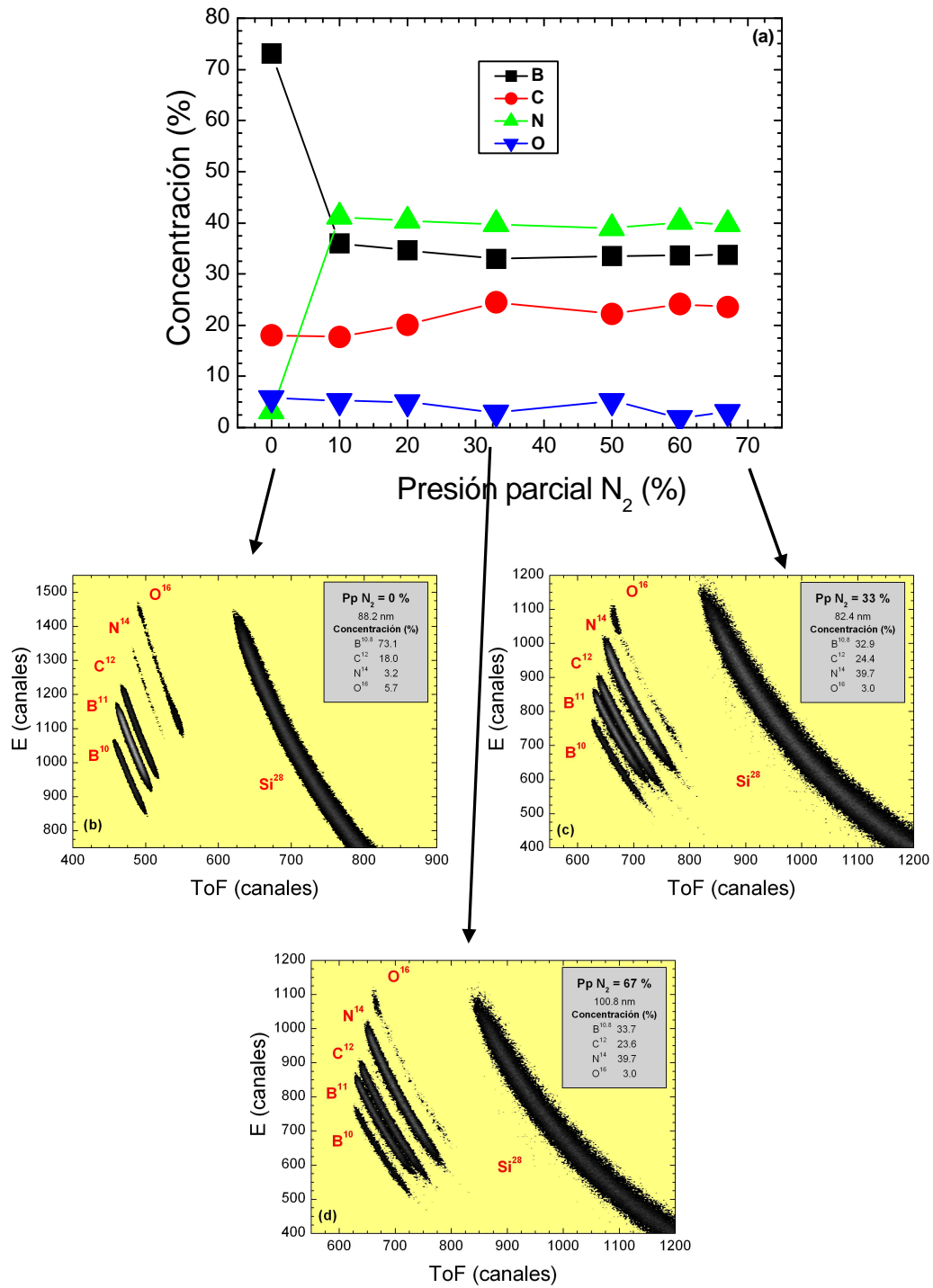


Fig 5.3.- (a) Concentraciones de los elementos que componen las muestras de BCN depositadas por sputtering en función de la presión parcial de nitrógeno. Las medidas de concentración se han realizado mediante la técnica de ERDA-ToF. Ejemplos de espectros de ERDA ToF de muestras depositadas a presiones parciales de nitrógeno de (b) 0 %, (c) 33 % y (d) 67 %.

Por otro lado, de los resultados mostrados en las Figuras 5.3 se puede obtener la proporción entre la cantidad de átomos de boro y carbono, que es una característica importante para conocer la estructura interna de las láminas de BCN. En la Figura 5.4 se muestra la evolución del cociente entre ambas concentraciones en función de la presión parcial de nitrógeno, donde se observa que la proporción de átomos de boro disminuye frente a los de carbono de forma exponencial al aumentar la presión parcial de nitrógeno, estabilizándose entorno a un cociente de 1.5.

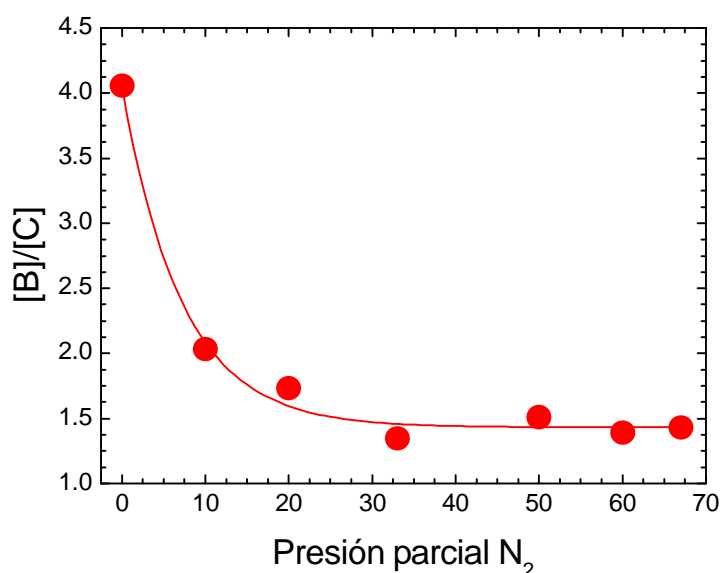


Fig 5.4.-Evolución del cociente entre las concentraciones de boro y carbono en función de la presión parcial de nitrógeno.

5.4.- Caracterización composicional.-

Se ha realizado una caracterización mediante espectroscopías Raman e infrarroja con el objetivo de conocer los tipos de enlace presentes en las láminas delgadas de BCN depositadas por sputtering. Las espectroscopías vibracionales son especialmente útiles para estudiar compuestos basados en carbono, boro y nitrógeno, ya que sus energías de vibración, tanto para Raman como para infrarrojo, son bien conocidas. Además, son

técnicas complementarias, ya que existen energías de vibración que únicamente son activas en una de las espectroscopías.

5.4.1.- Espectroscopía Raman.-

En la Figura 5.5 se muestra un espectro Raman del blanco de carburo de boro empleado para el depósito de muestras mediante sputtering. La señal principal, alrededor de los 1090 cm^{-1} , es la asociada a la estructura icosaédrica^{134,135} del carburo de boro, con un pico secundario a 532 cm^{-1} . Entre los 700 y 1000 cm^{-1} aparecen diferentes señales¹³⁷ asociadas a vibraciones B-B, tanto inter-icosaédricas como intra-icosaédricas, destacando principalmente las que aparecen alrededor de los 710 y 829 cm^{-1} , con otras señales más débiles a 798 , 880 y 973 cm^{-1} . Sobre los 479 cm^{-1} se observa un pico asociado a la existencia de cadenas del tipo C-B-C. Finalmente, se observan varios picos asociados a vibraciones de las cadenas que unen las distintas estructuras icosaédricas, sobre los 267 cm^{-1} aparece una señal de modos de traslación, mientras que a 322 y 1000 cm^{-1} aparecen señales asociadas a modos de rotación.

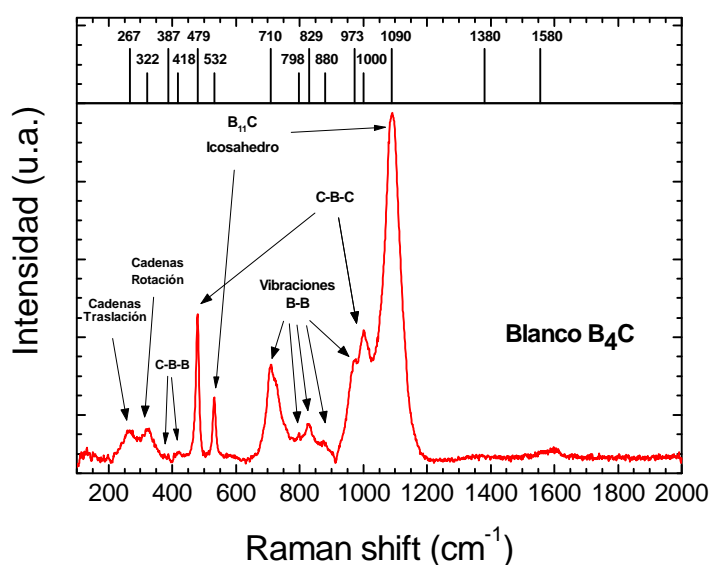


Fig 5.5.-Espectro Raman del blanco de carburo de boro empleado en el depósito de láminas delgadas de BCN mediante sputtering.

El espectro Raman es de gran utilidad para conocer la estructura y la relación boro/carbono en materiales basados en carburo de boro debido a la variación de los picos Raman en función del contenido de carbono del sistema. Tallant¹³⁵ estudió cómo varía la señal Raman en muestras de carburo de boro depositadas mediante CVD en función del contenido de carbono, desde un 20% hasta un 8%. Según disminuye la cantidad de carbono se produce una reducción de la señal asociada a las cadenas C-B-C, lo que induce a pensar en la formación de cadenas ricas en boro de la forma C-B-B, cuyas señales aparecen débilmente alrededor de los 400 cm⁻¹. Por otro lado, a partir de un contenido de carbono menor del 13% se comienza a formar la estructura icosaédrica B₁₂. Este caso es difícil de observar en el espectro Raman, ya que las energías de vibración son muy parecidas a las de la estructura icosaédrica B₁₁C.

Además de las señales propias del carburo de boro, se pueden detectar otros picos en los espectros vibracionales Raman de muestras BCN. Alrededor de 1380 y 1580 cm⁻¹ aparecen las señales asociadas a las diferentes estructuras del grafito¹²²; el nitruro de boro tiene dos señales características¹³⁸ asociadas a sus dos tipos de estructuras, alrededor de 1365 cm⁻¹ aparece la señal de la estructura hexagonal y los picos a 1058 y 1307 cm⁻¹ determinarían una estructura cúbica; mientras, el óxido de boro (B₂O₃) muestra un pico¹³⁹ a 806 cm⁻¹ y los diferentes tipos de enlace entre el carbono y el nitrógeno, simple, doble y triple, aparecen¹²¹ a 1300, 1600 y 2250 cm⁻¹ respectivamente.

En la Figura 5.6 se muestra un espectro Raman de un sustrato de Si (001) como los que se han empleado para el depósito de muestras de BCN, con el objetivo de descartar las posibles señales del sustrato que interfieran con las de la lámina. Inicialmente, se observa el pico de primer orden en 520 cm⁻¹ y el de segundo orden alrededor de los 967 cm⁻¹. En la figura ampliada se observa otras señales de menor intensidad¹⁴⁰ debidas a modos acústicos, en 304 y 426 cm⁻¹, y a ópticos, en 614, 667, 826 y 900 cm⁻¹.

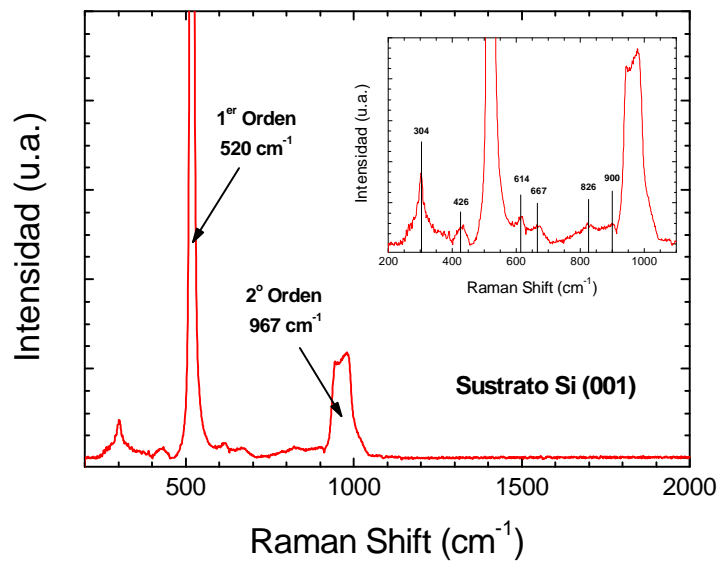


Fig 5.6-Espectro Raman de un sustrato de Si (001) empleado en el depósito de láminas delgadas de BCN mediante sputtering.

Se han medido mediante espectroscopía Raman muestras de carburo de boro depositadas mediante sputtering con y sin nitrógeno reactivo. Como se ha visto anteriormente, la concentración de nitrógeno en la lámina es constante para presiones parciales de nitrógeno, utilizadas durante el crecimiento, mayores al 10 %; por este motivo, se han dividido las muestras depositadas en dos tipos según contengan o no nitrógeno. Las muestras depositadas con nitrógeno reactivo, que presentan una concentración entorno al 40 %, se denominarán tipo “N” y las depositadas sin nitrógeno reactivo se denominarán como tipo “A”, las cuales tienen una concentración residual de nitrógeno del orden del 3 %.

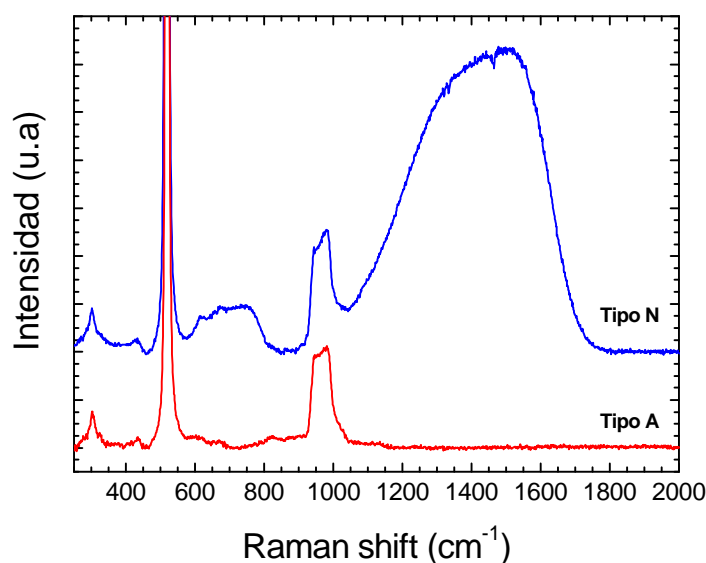


Fig 5.7.-Espectros Raman característicos de los dos tipos de muestras depositadas.

En la Figura 5.7 se muestran dos espectros Raman característicos de cada uno de los tipos de muestras de carburo de boro. La señal Raman es totalmente diferente entre ambos tipos de láminas. Para las de tipo “N” se observa una señal muy clara entre los 1100 y 1700 cm^{-1} , que está principalmente relacionada con los picos G y D del grafito. Estos picos están asociados a vibraciones de láminas de grafito cristalino (G) y a vibraciones debidas a la rotura de enlaces en la estructura del grafito (G), también denominado grafito desordenado o carbono amorfo (Figura 4.6, capítulo láminas de carbono), y aparecen alrededor de 1570 y 1380 cm^{-1} respectivamente. Además, en la zona entre los 600 y 800 cm^{-1} se observa un conjunto de señales más débiles, asociadas a vibraciones B-B, y a la derecha del pico de segundo orden del Si puede existir una pequeña contribución de la señal de la estructura icosaédrica del B_{11}C . Por otro lado, en el espectro de la muestra de tipo “A” no se observa ninguna señal distinta de las procedentes del sustrato de Si (Figura 5.6). Este hecho se debe a que las señales Raman del carburo de boro son bastante más débiles que las del silicio cristalino empleado como sustrato. Además de la cantidad de nitrógeno, ambos tipos de muestras se diferencian, en cuanto a su composición, en la concentración relativa de los elementos boro y carbono. Para el tipo “A” se tiene una relación $[\text{B}]/[\text{C}]$ de 3.6 y para la de tipo “N” de 1.4. Esta diferencia puede explicar la posible formación de estructuras de

carbono amorfo en las muestras de tipo “N” debido a la pérdida de átomos de boro en la muestra.

Con el objetivo de estudiar las diferentes señales que aparecen en el espectro Raman, se han depositado muestras de BCN sobre sustrato de Si en el que previamente se ha crecido una capa de oro. En estas condiciones se pueden eliminar las señales Raman procedentes del sustrato de Si, que pueden enmascarar las señales más débiles procedentes de la lámina y que coinciden en el mismo rango de energía. En la Figura 5.8(a) se muestra una comparación de los espectros Raman de dos muestras depositadas a la vez sobre sustrato de Si con y sin lámina de Au, de 150 nm de grosor. Se observa claramente cómo desaparecen las señales asociadas al sustrato de Si que se observan en la Figura 5.6 y que enmascaran las vibraciones en el rango comprendido entre 500-900 cm^{-1} .

En la Figura 5.8(b) se muestra el espectro Raman de la muestra BCN depositada sobre sustrato de Si con una lámina de Au. Se han añadido las posiciones de las señales características de los componentes de la muestra. Se observa un pico principal entre 900 y 1800 cm^{-1} , el cual está formado principalmente por las bandas G y D del grafito, en 1575 y 1380 cm^{-1} respectivamente, asociadas a ambas a vibraciones entre átomos de carbono. En 1090 cm^{-1} se muestra la señal asociada a la estructura icosaédrica del carburo de boro y en 1000 cm^{-1} vibraciones relacionadas con las cadenas C-B-C. Estas dos señales son características del carburo que se ha empleado como blanco en el depósito de las láminas delgadas. La gran anchura del pico principal obtenido en el espectro Raman puede sugerir la presencia de cierta cantidad de nitruro de boro, cuya estructura hexagonal presenta una señal alrededor de los 1365 cm^{-1} .

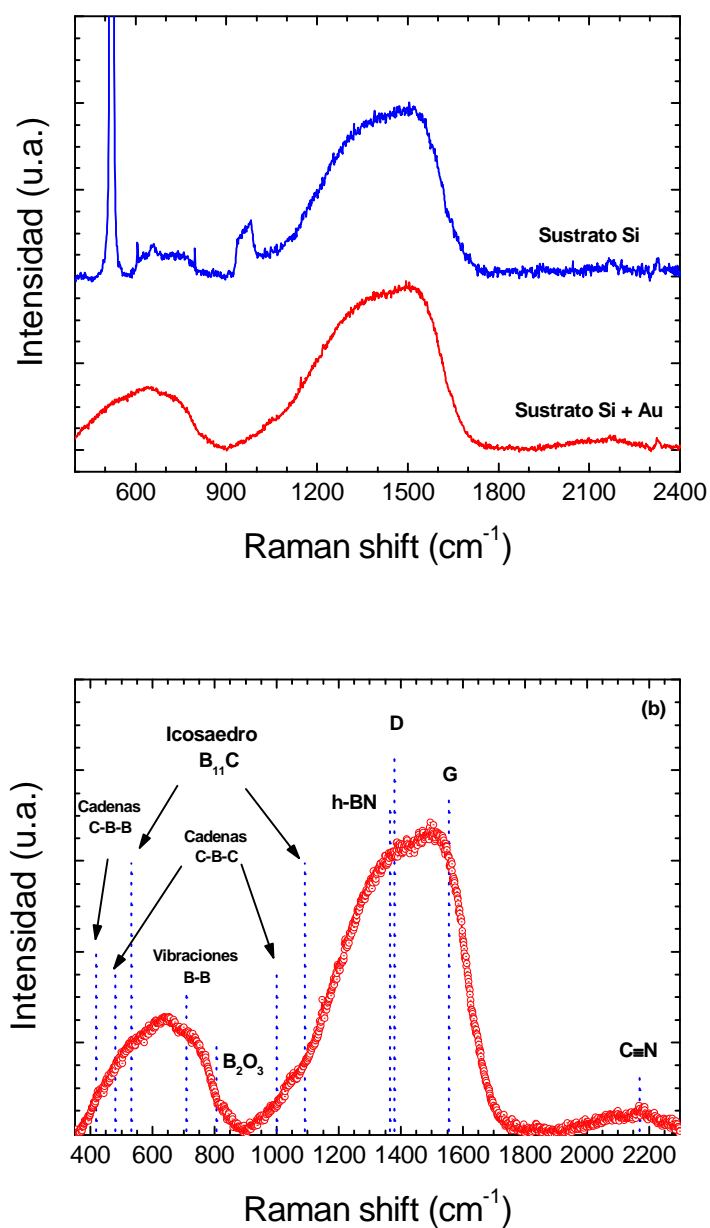


Fig 5.8.- (a) Comparación de los espectros Raman de muestras de tipo "N" depositadas sobre sustrato de Si con y sin lámina de Au. (b) Posición de las señales características Raman de los diferentes componentes de la muestra BCN sobre el espectro de la muestra depositada sobre sustrato de Si + Au.

En cuanto al pico secundario, situado entre 380 y 900 cm⁻¹, debe estar principalmente formado por vibraciones entre átomos de boro, centradas principalmente sobre los 710 cm⁻¹ (Figura 5.5). En la zona entre 400 y 600 cm⁻¹ aparecen señales secundarias

asociadas a la estructura icosaédrica $B_{11}C$ (532 cm^{-1}) y a las cadenas C-B-C (478 cm^{-1}). Por otra parte, no es descartable que aparezcan pequeñas señales sobre los 1200 cm^{-1} , asociadas a estructuras icosaédricas B_{12} , y alrededor de los 420 cm^{-1} , relacionadas con cadenas con la forma C-B-B. Estas dos señales son características de estructuras de carburo de boro ricas en boro, por lo que es probable la existencia de cierta cantidad de las mismas debido a que la formación de carbono amorfo pueda provocar la pérdida de carbono en la estructura inicial del carburo de boro.

Adicionalmente se observa una señal asociada a triples enlaces entre carbono y nitrógeno, alrededor de 2170 cm^{-1} , posiblemente debidos a la introducción de nitrógeno en la red del carbono, y se intuye una pequeña señal, alrededor de los 805 cm^{-1} relacionada con el óxido de boro, que se ha podido formar en la superficie de la lámina.

Del estudio de las medidas de espectroscopía Raman se puede concluir que el empleo de nitrógeno reactivo provoca la formación de cierta cantidad de carbono amorfo en las láminas delgadas de BCN. Posiblemente se haya producido la segregación de cierta cantidad de carbono de la estructura de carburo de boro para formarse una pequeña cantidad de carbono amorfo y carburo de boro rico en átomos de boro y/o cierta cantidad de nitruro de boro con estructura hexagonal. Finalmente, y ante la imposibilidad de realizar un ajuste de componentes debido a la múltiple presencia de señales Raman características a energías cercanas, de los experimentos de espectroscopía Raman realizados sólo se puede confirmar la presencia de carbono amorfo y de la estructura de carburo de boro procedente del blanco de sputtering. Además, se debe resaltar que la presencia de carbono amorfo sólo aparece en las muestras de tipo “N”, debido a que en los espectros Raman de las muestras de tipo “A” no aparece ninguna señal característica.

5.4.1.- Espectroscopía infrarroja.-

Se han realizado medidas de espectroscopía infrarroja mediante un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR) en modo de absorción para completar el estudio composicional iniciado mediante espectroscopía Raman. La espectroscopía infrarroja es una técnica complementaria a la espectroscopía Raman. Al contrario que en el caso del Raman, las señales procedente de vibraciones del tipo B-N, B-B y B-C se observan con

mayor claridad, ya que no están enmascaradas por las señales procedentes de las vibraciones de los enlaces sp^2 entre átomos de carbono que forman el grafito, tanto en su estructura cristalina, alrededor de 1580 cm^{-1} , como en la desordenada, sobre 1380 cm^{-1} . Estas vibraciones asociadas a los enlaces entre átomos de carbono no son inicialmente activas en la espectroscopía infrarroja, pero pueden llegar a observarse¹⁴¹ por la deslocalización de los enlaces π .

Las señales asociadas a los enlaces B-C se sitúan entre 1050 y 1250 cm^{-1} , según aumenta el contenido de carbono¹⁴². Para compuestos ricos en boro (B_4C) la señal se centra alrededor de los 1100 cm^{-1} y se desplaza hasta los 1210 cm^{-1} cuando la aumenta la concentración de carbono en el material (B_2C).

Por otro lado, las señales características¹⁴³ asociadas al nitruro de boro se observan claramente en un espectro FTIR. Las vibraciones del enlace sp^3 entre átomos B-N en la estructura cúbica aparecen alrededor de los 1080 cm^{-1} , mientras que la estructura hexagonal viene determinada por dos señales diferentes. Por un lado, debido a las vibraciones entre átomos B-N en enlace sp^2 (in-plane) aparece una señal sobre los 1380 cm^{-1} , y por otro, las vibraciones, más débiles, entre átomos de distintos planos (out-of-plane) aparecen sobre los 780 cm^{-1} .

Otras señales que pueden aparecer en el espectro infrarrojo de muestras de BCN pueden ser debidas a la presencia de oxígeno en el sistema. El óxido de boro (B_2O_3) presenta varias señales¹⁴⁴ características en el espectro FTIR. Sobre 546 cm^{-1} se observa el pico asociado a la vibración del enlace O-B-O, mientras que a 1260 y 1456 cm^{-1} aparecen señales asociadas a modos de estiramiento y deformación entre enlaces B-O. Por otro lado, la señal debida al doble enlace formado por la unión entre carbono y oxígeno (C=O) aparece¹⁴¹ sobre los 1710 cm^{-1} .

La entrada de nitrógeno en el sistema formado por el boro y el carbono también puede provocar la formación de enlaces entre átomos de carbono y nitrógeno. En el espectro infrarrojo las vibraciones de los enlaces C-N aparecen¹⁴⁵ en 1300 , 1600 y 2200 cm^{-1} según exista un enlace simple, doble o triple, respectivamente, entre los átomos de carbono y nitrógeno.

En la Figura 5.9 se muestran imágenes de espectroscopía infrarroja de los dos tipos de muestras obtenidas en el depósito de carburo de boro mediante sputtering con y sin nitrógeno reactivo. Inicialmente se observan claras diferencias entre ambos tipos de

muestras. Por un lado, en la muestra de tipo “A” se observan varios picos estrechos, asociados a vibraciones B-C y B-O, mientras que en la muestra tipo “N” se observa un pico ancho entre los 950 y 1650 cm^{-1} . Debido a la gran cantidad de señales que aparecen en el espectro infrarrojo de muestras basadas en boro, carbono, nitrógeno y oxígeno, en el intervalo comprendido entre los 900 y 1800 cm^{-1} no es posible realizar un ajuste de componentes con una buena precisión. A pesar de ello, en el espectro característico de las muestras de tipo “A” se observa claramente la señal asociada a las vibraciones de la estructura icosaédrica B_{11}C sobre los 1160 cm^{-1} . También aparecen vibraciones asociadas a óxido de boro (B-O), a 1250 y 1455 cm^{-1} , y a enlaces C=O a 1730 cm^{-1} . A 1375 cm^{-1} aparece una pequeña señal asociada a la estructura h-BN, debida a una cierta cantidad de nitrógeno residual contenida en la muestra. En cuanto a la muestra de tipo “N”, el pico ancho observado se centra alrededor de los 1360 cm^{-1} , lo que hace pensar que el espectro puede estar formado por una combinación de las señales de grafito desordenado y nitruro de boro hexagonal, ya que las vibraciones “in-plane” de la estructura hexagonal del nitruro de boro aparecen sobre los 1375 cm^{-1} . La presencia de una pequeña cantidad de grafito cristalino se puede ver por la anchura del pico más allá de los 1650 cm^{-1} , ya que la banda asociada (G) a esta estructura aparece a 1580 cm^{-1} ; además, la formación de cierta cantidad de h-BN en la muestra de tipo “N” se ve reforzada por la presencia de una pequeña señal sobre los 780 cm^{-1} , asociada a las vibraciones “out-of-plane” de dicha estructura.

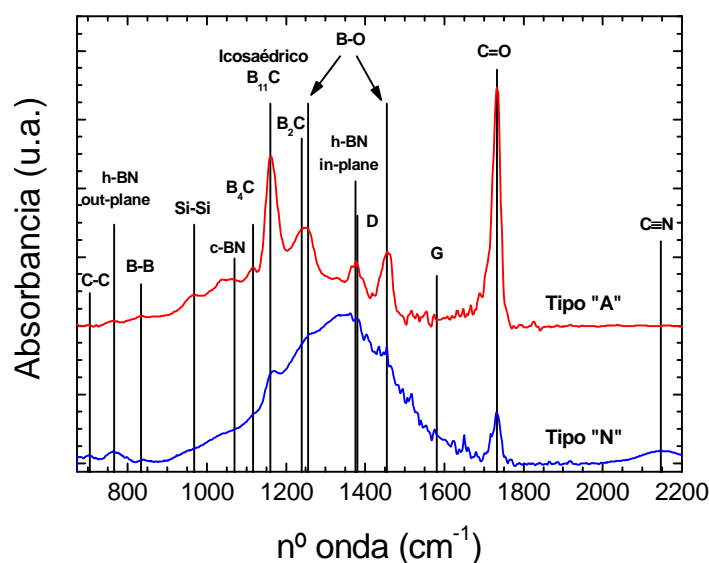


Fig 5.9.-Espectros FTIR característicos de los dos tipos de muestras depositadas. Se han marcado las señales características de los diferentes compuestos de las muestras BCN.

De las medidas de espectroscopía infrarroja para muestras de tipo “A” se puede concluir que en el depósito de carburo de boro mediante sputtering se obtienen láminas de carburo de boro con estructura preferente de la forma icosaédrica $B_{11}C$, aunque se observan ciertas estructuras ricas en boro (B_4C), como demuestra el pico que aparece alrededor de 1110 cm^{-1} . Además, se observa una cierta formación de óxido de boro y de nitruro de boro con estructura hexagonal debido a una contaminación de nitrógeno. Se debe relativizar la importancia de estas estructuras debido a que las señales de óxido de boro se ven magnificadas por producirse la oxidación en la superficie de la láminas; mientras que la señal de nitruro de boro tiene una gran sección eficaz.

En lo referente a las muestras de tipo “N”, además de aparecer señales correspondientes a carbono amorfo y nitruro de boro, se continúa observado la señal asociada a la estructura icosaédrica, sobre 1160 cm^{-1} , lo que demuestra que la lámina delgada está formada por una cierta cantidad de carburo de boro sin segregar. Además, no es descartable la existencia de estructuras de carburo de boro ricas en boro, debido al pico de vibración obtenido sobre los 1100 cm^{-1} .

5.5.- Caracterización propiedades elásticas.-

5.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-

Se han realizado medidas de espectroscopía Brillouin de muestras de carburo de boro preparadas con y sin nitrógeno, para estudiar su influencia en las propiedades elásticas. La medida de la velocidad de propagación de la onda de superficie se ha realizado para dos valores de $k \times h$ diferentes, 1.69 y 0.65, con un ángulo sagital del orden de 60° , con el objetivo de estudiar los efectos del grosor de las muestras en la velocidad de la onda de superficie. En la configuración de $k \times h = 1.69$ se han empleado muestras con un grosor del orden de los 80 nm, mientras que para el caso de $k \times h = 0.65$ el grosor fue de unos 35 nm.

En la Figura 5.10 se muestran espectros típicos medidos por espectroscopía Brillouin de muestras de carburo de boro para los tipos “A” y “N” a valores de $k \times h = 1.69$ y 0.65. Se observa claramente el pico correspondiente al fonón de superficie Rayleigh. Se han realizado medidas a dos ángulos azimutales diferentes, 0° y 45° , en los que el vector de onda de propagación es paralelo a las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ del sustrato de Si (001) respectivamente. A partir de los valores de frecuencia se pueden calcular los valores de la velocidad de la onda de superficie para cada una de las muestras estudiadas.

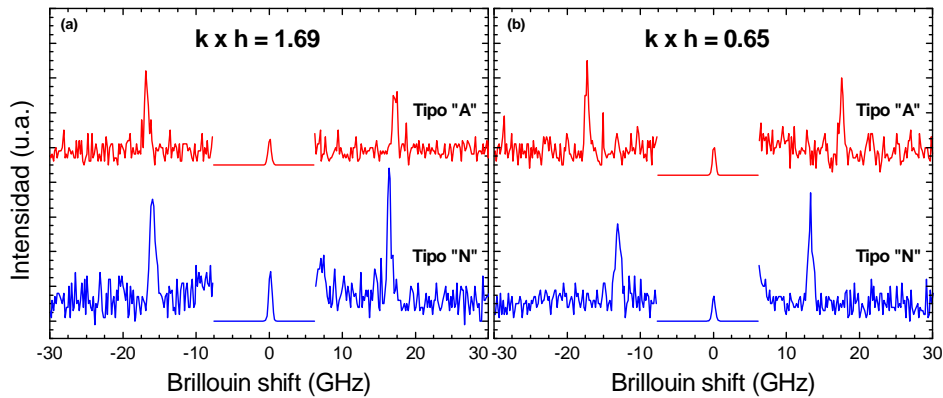


Fig 5.10.-Espectros medidos mediante espectroscopía Brillouin a valores de $k \times h$ de (a) 1.69 y (b) 0.69, de los tipos de muestras “A” y “N”, para un ángulo azimutal tal que el vector de onda de propagación es paralelo a la dirección (001) del sustrato de Si. Se observan los picos Rayleigh para cada una de las muestras.

En la Figura 5.11 se muestran los valores calculados de la velocidad de la onda de superficie correspondientes a las dos configuraciones de $k \times h$ medidas. Se observa cómo el valor de la velocidad de la onda de superficie es mayor para las muestras de tipo “A”, que no contienen nitrógeno, frente a las de tipo “N”. Por otro lado, se observa que para ambos tipos de muestras la velocidad de propagación de la onda de superficie aumenta cuando el grosor de la muestra es mayor, ya que se ha pasado de un grosor aproximado de 35 nm en la configuración de $k \times h = 0.65$ a un grosor de aproximadamente 80 nm en la configuración $k \times h = 1.69$.

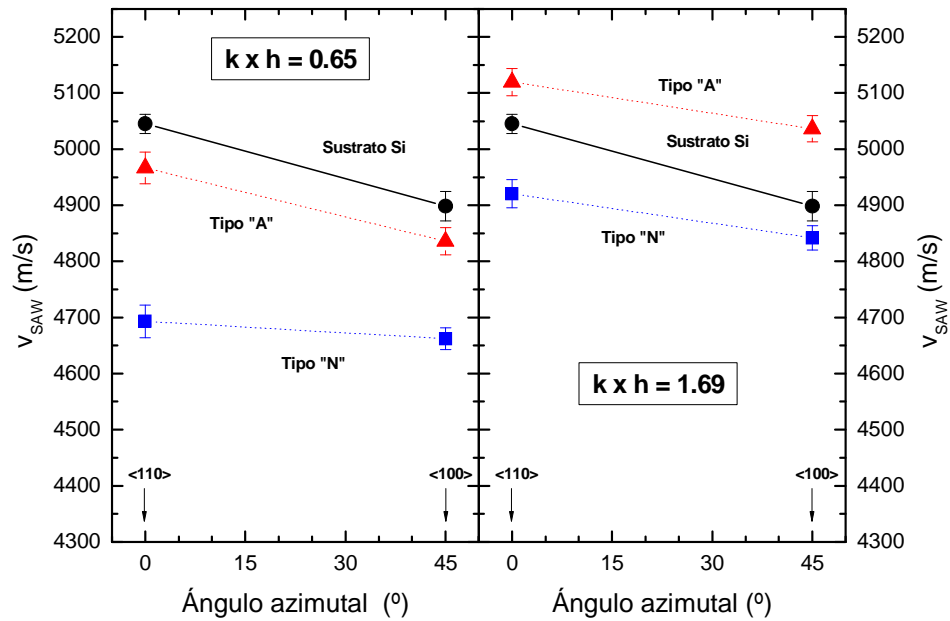


Fig 5.11.-Valores de velocidad de la onda de superficie para las muestras de tipo “A” y “N” a valores de $k \times h$ de 0.65 y 1.69 en las direcciones de propagación paralelas a las direcciones (110) y (100) del sustrato de Si.

5.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-

Se han realizado simulaciones del comportamiento de la onda de superficie de los diferentes sistemas que componen las muestras de BCN depositadas por sputtering, para compararlas con los resultados experimentales. Se ha estudiado el comportamiento elástico de materiales como el carburo de boro, grafito, nitruro de boro con estructura hexagonal y óxido de boro. En la Tabla 5.1 se muestran las constantes elásticas empleadas en las simulaciones.

Para el carburo de boro se han empleado las constantes elásticas determinadas por McClellan¹⁴⁷, mediante espectroscopía de ultrasonidos, en un compuesto de carburo de boro formado a partir de polvo de B_4C a altas presión y temperatura, con aproximadamente un 15 % de carbono, que resulta en una estequiometría de $B_{5.6}C$. Las constantes elásticas para el nitruro de boro con estructura hexagonal (h-BN) se han obtenido del estudio realizado por Mathew¹⁴⁸ de las interacciones entre vecinos en una estructura de hexagonal de nitruro de boro. Existen también estudios sobre las

constantes elásticas del nitruro de boro en su estructura cúbica (c-BN), entre los que destaca el de Grimsditch¹⁴⁶, que obtiene los valores de las constantes elásticas mediante espectroscopía Brillouin, pero esta fase no se ha considerado ya que su formación requiere condiciones de preparación diferentes a las empleadas en este trabajo. Para el grafito se han empleado las constantes elásticas calculadas por Michel¹⁵⁰ a partir de un modelo de fuerzas constantes para las interacciones entre fonones en la red hexagonal del grafito. En cuanto al óxido de boro (B₂O₃) las constantes elásticas utilizadas en las simulaciones han sido obtenidas por Ramos¹⁴⁹ en vidrios de óxido de boro.

Tabla 5.1.-Valores de constantes elásticas empleadas en las simulaciones teóricas del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie.

Material [Estructura]	Densidad (g/cm ³)	Constantes elásticas (GPa)								
		c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	c ₂₃	c ₂₂	c ₃₃	c ₄₄	c ₅₅	c ₆₆
B _{5.6} C Romboédrica ⁽¹⁴⁷⁾	2.520	542.8	130.6	63.5			534.5	164.8		206.1
BN Hexagonal ⁽¹⁴⁸⁾	2.180	55.5	7.4	6.6			32.4	7.9		-
B ₂ O ₃ Cúbica ⁽¹⁴⁹⁾	1.820	20.5	8.9					5.8		
C Hexagonal ⁽¹⁵⁰⁾	2.267	1211.3	275.5	0.6	205.3	1064.2	36.8	4.2	524.0	468.0
BC ₂ N Ortorrómica ⁽¹⁵¹⁾	3.534	916.0	120.2	199.6			939.0	460.3		627.5

En la Figura 5.12 se muestran simulaciones del valor de velocidad de la onda de superficie en función de k x h de los diferentes compuestos que forman las muestras de BCN. Se observa que únicamente el carburo de boro muestra un comportamiento más duro que el sustrato de Si, cuya velocidad de corte es de 5800 m/s. Por el contrario, en los demás de compuestos simulados se obtienen velocidades de propagación por debajo de la del sustrato de Si. La velocidad de la onda de superficie para valores de k x h grandes, donde los efectos del sustrato se minimizan, es mayor en el nitruro de boro hexagonal, aproximadamente 1750 m/s, mientras que en el óxido de boro y grafito se obtienen valores alrededor de 1500 y 1360 m/s respectivamente.

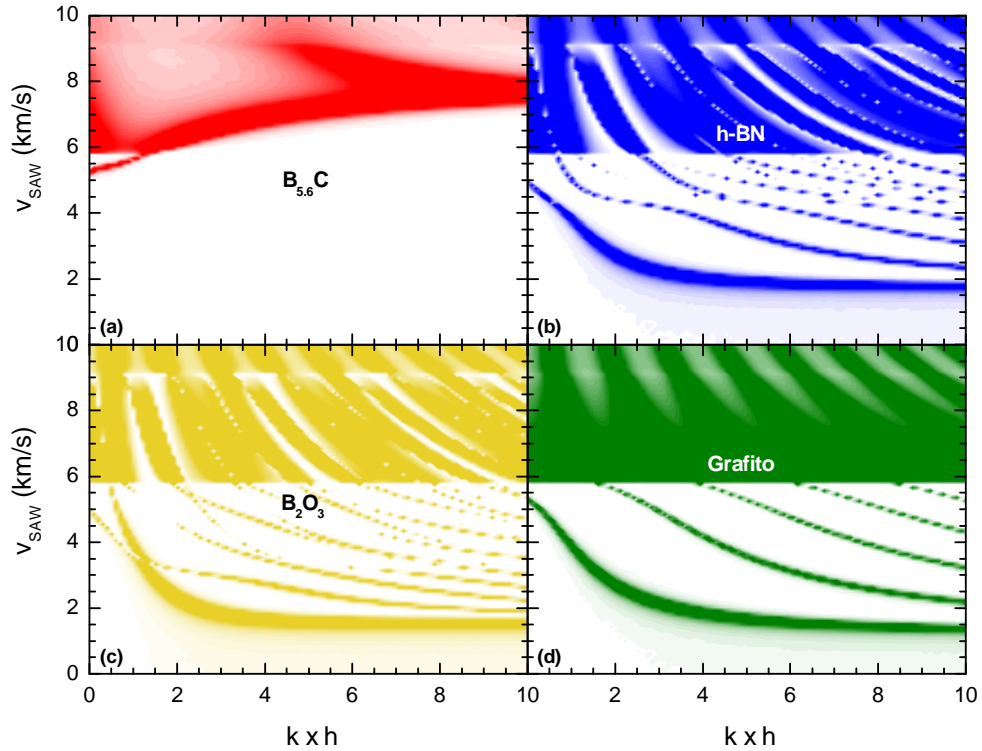


Fig 5.12.-Representación de las curvas de nivel del comportamiento de la velocidad de propagación de la onda de superficie de los compuestos (a) $B_{5.6}C$, (b) h-BN, (c) B_2O_3 y (d) grafito, estudiados en función del valor de $k \times h$. Se han empleado las constantes elásticas mostradas en la Tabla 5.1, un sustrato de Si (001) y un ángulo azimutal en el que la velocidad de propagación es paralela a la dirección (100) del sustrato de Si.

Existen numerosos estudios sobre compuestos ternarios $B_xC_yN_z$ que consisten en la sustitución de átomos de carbono por otros de boro y nitrógeno en la red fcc del diamante, con el objetivo de obtener materiales con altas propiedades de dureza. En el trabajo de Mattesini¹⁵¹ se estudian las propiedades del compuesto con estequiometría BC_2N , en las que se predice que su dureza sería intermedia entre la del diamante y el nitruro de boro cúbico. El comportamiento elástico de este material es similar al del carburo de boro. Debido a las condiciones de presión y temperatura que requiere la preparación de este tipo de estructura, se ha tenido en cuenta en el estudio de las propiedades elásticas en este trabajo.

En la Figura 5.13 se muestra una comparación entre los valores experimentales de la velocidad de la onda de superficie con el del comportamiento obtenido mediante simulaciones teóricas para el modo Rayleigh. Los valores experimentales se sitúan entre los valores simulados de los diferentes compuestos, lo que puede ser explicado porque las muestras están formadas por una combinación de estos compuestos.

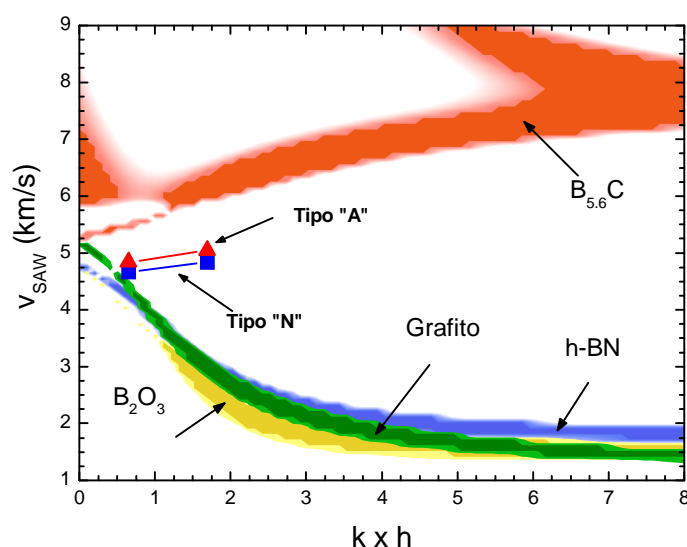


Fig 5.13.-Comparación entre los valores experimentales de v_{SAW} y las simulaciones de los modos Rayleigh de los compuestos $B_{5.6}C$, h-BN, B_2O_3 y grafito, en función del valor de $k \times h$. Se han empleado un ángulo azimutal en el que la velocidad de propagación es paralela a la dirección (100) del sustrato de Si.

El primer punto a tener en cuenta es el hecho de que los valores experimentales están por debajo del obtenido mediante simulaciones para el carburo de boro, que se debe tomar como valor ideal de la velocidad de la onda de superficie. La causa de obtener un menor valor experimental de la velocidad de la onda de superficie se puede explicar por la formación de una cierta cantidad de óxido de boro, localizada principalmente en la superficie en ambos tipos de muestras; además, en las muestras de tipo “N” también influye la formación de otros compuestos como el carbono amorfo y el nitruro de boro hexagonal. En este sentido, la velocidad de la onda de superficie se verá afectada por la

existencia de una capa de óxido formada en la superficie y su importancia dependerá del grosor relativo de la capa de óxido en el grosor total de la lámina.

En la Figura 5.14 se muestran los espectros de concentración medidos mediante ERDA-ToF de dos de las muestras que han sido caracterizadas mediante espectroscopía Brillouin. Se observa en ambos casos la oxidación superficial, a valores pequeños de tiempo de vuelo (ToF) y la oxidación debida al sustrato de Si. Se han comparado los perfiles de concentración de oxígeno para una muestra de tipo A, con grosor de unos 38 nm ($k \times h = 0.65$) con otra de tipo N de 80 nm de grosor ($k \times h = 1.69$). Se observa cómo el grosor de la capa de óxido superficial en las muestras, medido aquí en canales, es el mismo para ambos casos (unos 20 canales en la medida de tiempo de vuelo). Esta comparación se puede realizar ya que las medidas de ERDA ToF se realizaron en las mismas condiciones.

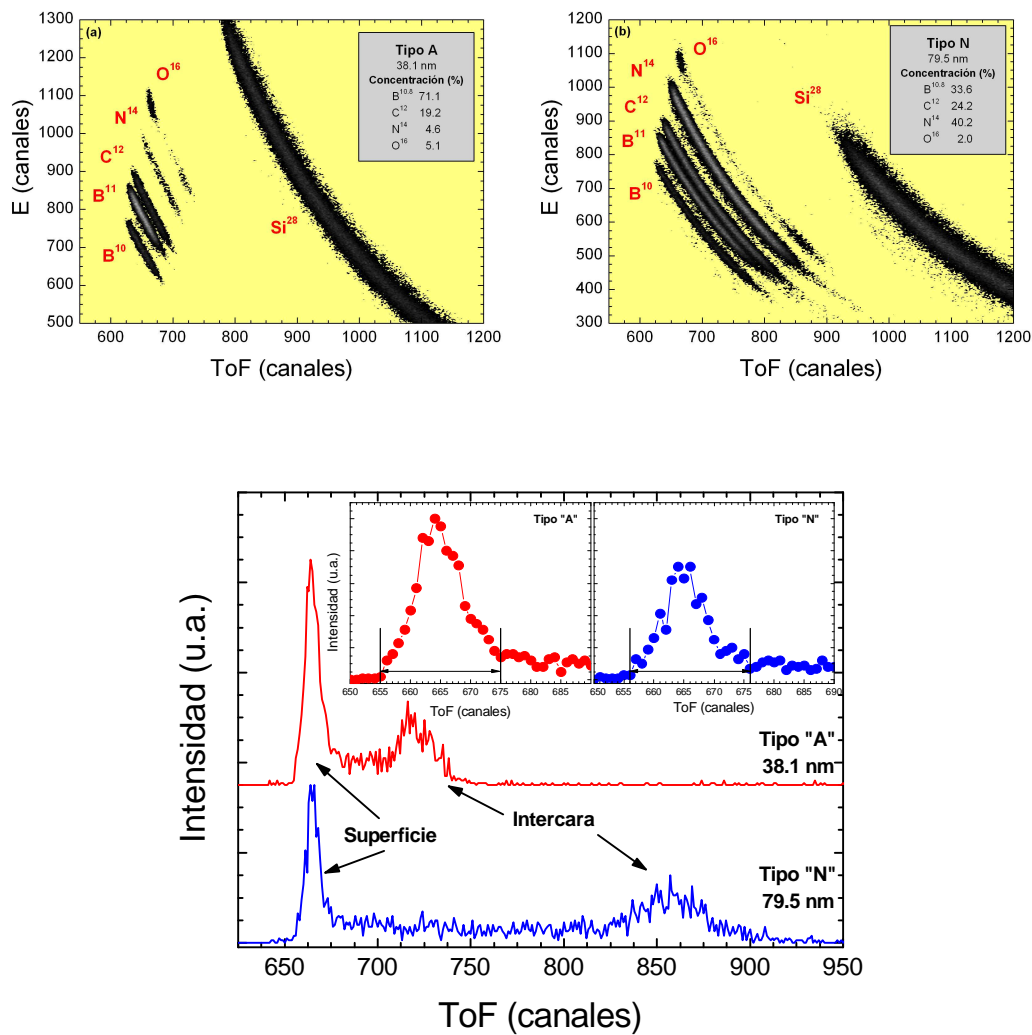


Fig 5.14.-Espectros de concentración medidos mediante ERDA ToF de muestras de (a) tipo A y (b) tipo N. (c) Comparación entre los perfiles de concentración de oxígeno de la muestra de tipo A, con un grosor de 38.1 nm, y la muestra de tipo N, con un grosor de 79.5 nm.

La incorporación de oxígeno se produce de la misma forma en ambos tipos de muestras, por un lado, en la superficie se forma una capa de óxido de boro, y por otro, existe una cierta oxidación nativa en la superficie del sustrato de Si. Las diferencias en cuanto a los niveles de concentración en las muestras varían ligeramente por la diferencia de grosor de las mismas.

Es especialmente interesante observar los efectos del óxido en las muestras de tipo "A", ya que según lo observado con Raman y FTIR, no contienen ningún tipo de compuesto distinto al carburo de boro y al propio óxido. En la Figura 5.15 se muestra

una comparación de la velocidad de la onda de superficie entre la simulación realizada con las constantes elásticas del carburo de boro y los valores experimentales obtenidos mediante espectroscopía Brillouin para las muestras de tipo “A”. Se observa que los valores experimentales están ligeramente por debajo de los obtenidos mediante la simulación, modulados por una cierta cantidad de óxido superficial, pero manteniendo el comportamiento ascendente de la velocidad cuando se aumenta el grosor, como en el caso de la simulación para carburo de boro. La diferencia en los valores obtenidos se puede explicar cómo debido a la pequeña cantidad relativa de óxido en las muestras.

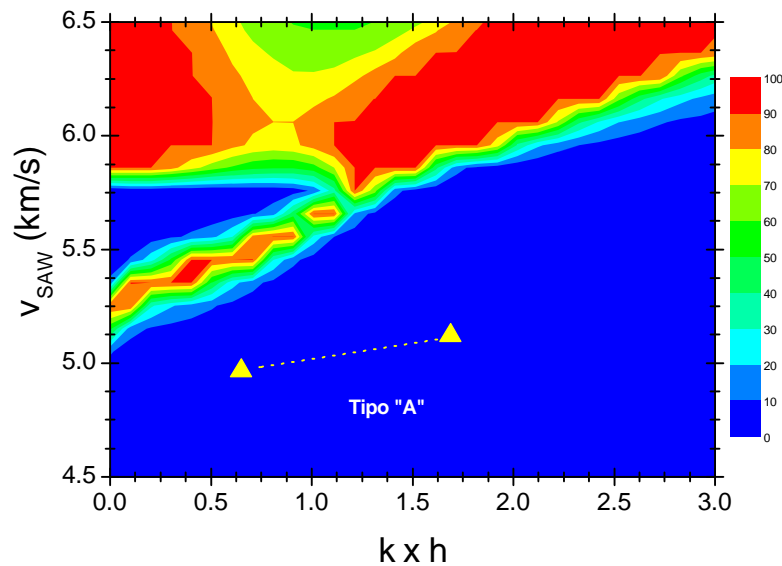


Fig 5.15.-Comparación entre los valores de velocidad de la onda de superficie frente a $k \times h$ entre las simulaciones del compuesto $B_{5,6}C$ y los obtenidos experimentalmente mediante espectroscopía Brillouin para muestras de tipo “A”.

Un segundo punto a tratar se centra en las diferencias entre los valores de velocidad obtenidos para los diferentes tipos de muestras depositadas. Como se ha observado en la Figura 5.11, la velocidad de la onda de superficie es mayor en las muestras de tipo “A” que en las de tipo “N”. Además, se ha observado que este comportamiento no depende del grosor de las muestras, ya que se cumple para las dos configuraciones de $k \times h$ empleadas experimentalmente. Teniendo en cuenta que la capa de óxido superficial es la misma para los dos casos, la diferencia en la velocidad se puede explicar por la

formación de una pequeña cantidad de carbono amorfo y nitruro de boro hexagonal en las muestras de tipo “N”. Además, para las muestras de tipo “N” también aumenta la velocidad de la onda de superficie en muestras de mayor grosor, por lo que se mantiene el comportamiento obtenido para las muestras de tipo “A”. El aumento de la velocidad de propagación de la onda acústica de superficie al aumentar el grosor, en ambos tipos de muestras, indica que el comportamiento elástico del material es más duro que el del sustrato.

5.6.- Resumen y conclusiones.-

Se han depositado láminas delgadas a partir de un blanco de carburo de boro mediante sputtering magnetrón con y sin nitrógeno reactivo. Se ha estudiado, la composición del sistema BC según la presencia o no de nitrógeno. Por otro lado, se han evaluado las propiedades elásticas de los sistemas obtenidos mediante sputtering.

- Se ha estudiado la incorporación de nitrógeno al sistema de carburo de boro según la presión parcial de gas empleada durante el depósito. Se ha obtenido una concentración del 40 % de nitrógeno en las muestras a partir de una presión parcial de gas del 10 %. La concentración de nitrógeno permanece constante para presiones parciales de nitrógeno mayores. Además, las concentraciones de boro, carbono y oxígeno permanecen prácticamente constantes, alrededor del 35 %, 25 % y 5 %, en función de la presión parcial de gas reactivo.
- A partir de las medidas de composición estructural realizadas mediante espectroscopías vibracionales se ha concluido que en el depósito de carburo de boro mediante sputtering magnetrón se producen dos tipos diferentes de muestras: por un lado, las denominadas muestras de tipo “A”, están formadas principalmente por carburo de boro, en su estructura icosaédrica, aunque es posible que exista cierta cantidad de material en forma amorfa; por otro lado, las muestras de tipo “N” contiene aproximadamente un 40 % de nitrógeno, y están formadas por una pequeña cantidad de carbono amorfo y nitruro de boro hexagonal, producidos por

la segregación de parte del carburo de boro. En ambos tipos de muestras aparece una cierta cantidad de óxido de boro, localizada principalmente en la superficie de la lámina.

- Las propiedades elásticas del sistema se ven ligeramente afectadas por la presencia del óxido de boro, provocando una disminución de la velocidad de la onda de superficie frente a los esperados teóricamente. Las diferencias en la velocidad obtenidas entre ambos tipos de muestras puede ser debida a la formación de una pequeña cantidad de carbono amorfo y nitruro de boro hexagonal en las muestras de tipo “N” debido a la incorporación de nitrógeno al sistema. La velocidad de propagación de la onda de superficie aumenta con el grosor en ambos tipos de muestras, lo que indica que el comportamiento general de ambos sistemas es el de láminas más duras que el sustrato de Si.

CAPÍTULO 6

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
DE LÁMINAS DELGADAS DE
HIERRO DEPOSITADAS A
TEMPERATURAS DE SUSTRATO
POR DEBAJO DE AMBIENTE.-**

6.1.-Introducción.-

El hierro es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre. Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, normalmente en forma de óxido. Se emplea para formar acero, además de ser ferromagnético a temperatura ambiente. Tiene 4 isótopos naturales de los cuales el ^{56}Fe , con un 91,7 %, es el más abundante.

En los últimos tiempos el campo de las nanopartículas magnéticas ha sufrido un gran desarrollo por su aplicación en dispositivos de grabación magnética y en espintrónica⁵. Además, debido a sus propiedades, el hierro se emplea en otros campos como en biomedicina¹⁵², como contraste¹⁵³ en MRI (Magnetic Resonance Imaging) o detección de cáncer¹⁵⁴, además de en electrónica y optoelectrónica.

El tamaño de las nanopartículas de hierro influye de forma determinante en sus propiedades, especialmente en las magnéticas. Según la técnica de crecimiento utilizada se puede variar el tamaño de las nanopartículas y controlar así sus propiedades.

El Fe es un metal que se oxida muy rápidamente. Existen diferentes tipos de formas estequiométricas en los compuestos entre Fe y O. El hierro puede oxidarse formando desde FeO a Fe_2O_3 , pasando por Fe_3O_4 . El óxido ferroso o wustita¹⁵⁵, FeO, donde el hierro tiene valencia +2, es un polvo de color negro. Cristaliza en estructura de NaCl y es antiferromagnético. El óxido férrico¹⁵⁶ Fe_2O_3 , con valencia +3, es un polvo rojizo y es la principal fuente para la producción de acero. Se presenta en la naturaleza formando diferentes estructuras. La fase α (hematita) tiene estructura romboédrica tipo corindón, es la fase más común y es ligeramente ferromagnética a temperatura ambiente. La fase β tiene estructura fcc y es metaestable. La fase γ (maghemita) es cúbica y ferrimagnética. Por último, la fase ϵ muestra propiedades intermedias entre la fases α y γ . La última de las estructuras posibles es la magnetita o Fe_3O_4 , es el mineral con mayor contenido en Fe y está formado por una mezcla de FeO y Fe_2O_3 . Es ferrimagnético y biocompatible.

El sputtering es una técnica especialmente indicada para el depósito de metales, ya que se puede controlar muy bien la cantidad de material depositado así como su estructura. Además, las propiedades del material pueden ser alteradas de forma controlada mediante las condiciones de crecimiento. Mediante la variación de la

temperatura de sustrato se ha conseguido variar el tamaño de las nanopartículas de Fe formadas¹⁵⁷.

La presencia de oxígeno en las láminas delgadas de Fe modifica las propiedades del material. Algunos estudios muestran cómo evolucionan las propiedades magnéticas¹² y de magnetotransporte¹⁵⁸ en láminas delgadas de hierro depositadas a bajas temperaturas de sustrato.

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura de sustrato en las propiedades de láminas delgadas de hierro, principalmente en sus propiedades elásticas mediante espectroscopía Brillouin. Posteriormente, los conocimientos adquiridos en este estudio se han aplicado para el depósito de nanopartículas de hierro sobre láminas delgadas de manganita depositada previamente sobre SrTiO₃, con el objetivo de mejorar sus propiedades magnéticas y de magneto transporte.

6.2.- Preparación de las muestras.-

Se ha depositado láminas delgadas de hierro sobre sustrato de Si (001) mediante sputtering magnetrón, empleando diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento, desde 150 K hasta temperatura ambiente, 300 K, con el objetivo de estudiar cómo influye la temperatura de sustrato en las propiedades elásticas de las láminas. Las muestras se prepararon a partir de un blanco de Fe de 0.5 mm de grosor, con una pureza del 99.95 %, suministrado por Goodfellow. Se ha partido de un vacío residual del orden de 10^{-7} mbar y se ha utilizado una presión de Ar de 5×10^{-3} mbar durante el crecimiento de las muestras, durante un tiempo de 90 minutos a 10 W de potencia de fuente DC, obteniéndose una tasa de depósito de 0.5 nm/min. Adicionalmente, se depositaron muestras en las mismas condiciones, a temperatura ambiente, con el fin de estudiar la oxidación en las muestras de hierro depositadas por sputtering.

Las muestras depositadas a temperaturas por debajo de los 200 K se descartaron para el estudio de sus propiedades elásticas debido a que las láminas presentaban una superficie irregular a simple vista. Este hecho se debe a que no se obtuvo una buena

adherencia entre la capa depositada y el sustrato, como consecuencia de las tensiones producidas entre el material y el sustrato cuando existen cambios de temperatura¹⁵⁹. Este efecto se muestra especialmente entre materiales con coeficientes térmicos de dilatación muy diferentes.

Finalmente, las muestras no fueron recubiertas para no introducir otros materiales que podrían alterar los resultados obtenidos por espectroscopía Brillouin.

6.3.- Caracterización estructural.-

6.3.1.- Reflectividad de rayos X.-

Se ha medido el grosor de las láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering mediante reflectividad de rayos X. En la Figura 6.1 se representan los diagramas de reflectividad en las láminas que han sido objeto de estudio elástico por espectroscopía Brillouin y ha sido depositadas temperaturas de sustrato entre 200 y 300 K.

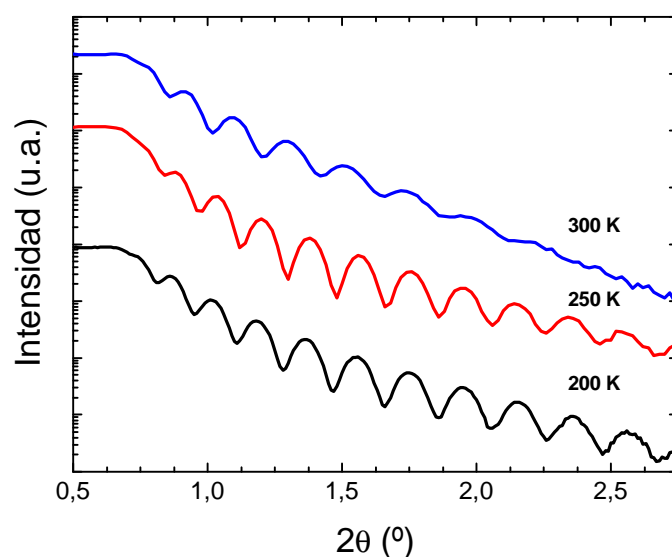


Fig 6.1.-Diagramas de reflectividad de rayos X de las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Los diagramas han sido desplazados verticalmente para una mejor observación.

Se aprecian efectos de rugosidad en los diagramas de reflectividad. La muestra depositada a temperatura ambiente muestra menos picos de interferencia y con menos contraste entre máximos y mínimos, lo que significa una mayor rugosidad superficial. En la Tabla 6.1 se muestran los valores de grosor y de densidad, calculada mediante el ángulo crítico, de las muestras que han sido objeto de estudio.

Tabla 6.1.-Grosos medidos por XRR de las láminas de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato que han sido objeto de estudio.

Temperatura sustrato (K)	Grosor (nm)	Densidad (g/cm³)	Longitud coherencia (nm)
200	44.1 ± 0.9	6.6 ± 0.2	4.3 ± 1.0
250	47.9 ± 0.7	6.3 ± 0.3	5.8 ± 0.6
300	46.8 ± 0.8	6.4 ± 0.2	9.0 ± 1.3
300 (A)	47.9 ± 0.8	5.7 ± 0.1	
300 (B)	47.7 ± 1.4	6.0 ± 0.1	

Se han elegido estas muestras para su caracterización y estudio elástico debido a que sus grosores son lo suficientemente cercanos entre sí para poder realizar una buena comparación entre las medidas de espectroscopía Brillouin, ya que variando ligeramente el ángulo sagital del experimento podremos obtener una configuración de $k \times h$ idéntica en todas las muestras medidas por espectroscopía Brillouin. Por otro lado, las láminas depositadas a 300 K denominadas (A) y (B) son las que se han utilizado para estudiar la oxidación en el depósito de láminas delgadas por sputtering realizado en este trabajo.

6.3.2.- Difracción de rayos X.-

Se han realizado medidas de difracción de rayos X para conocer la estructura cristalina de las láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering. En la Figura 6.2 se representan los diagramas de difracción de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato que han sido objeto de estudio. Se observa que el depósito de hierro mediante sputtering da lugar a la formación de láminas de hierro en estructura bcc, como se comprueba por el pico que aparece en el difractograma, localizado alrededor de $2\theta = 45^\circ$, que corresponde a la dirección (110) de la red bcc del

hierro metálico, lo que indica que la mayoría de los granos cristalinos están orientados de forma que su plano cristalográfico (110) está contenido en el plano de la superficie del sustrato. Mediante la ley de Scherrer se ha calculado la longitud de coherencia de los granos cristalinos. Esta magnitud se puede relacionar con el valor promedio del tamaño de grano en la dirección perpendicular al plano de la lámina delgada⁸⁶. En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos en el cálculo de la longitud de coherencia. Se observa cómo el depósito a bajas temperaturas de sustrato produce una disminución del tamaño de grano promedio en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato.

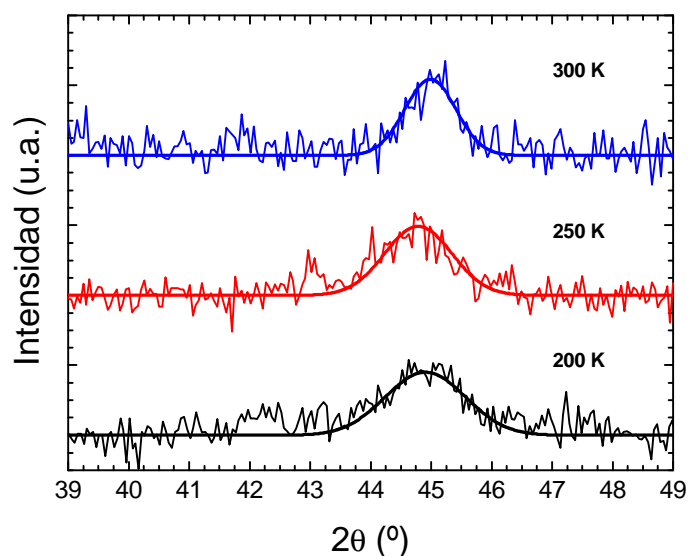


Fig 6.2.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato que han sido objeto de estudio. La señal observada corresponde al pico <110> de la red bcc del Fe.

6.4.- Estudio de la oxidación.-

Los efectos en las propiedades de láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering a bajas temperatura de sustrato han sido estudiados en otros trabajos^{12,158}. En esos estudios se tienen en cuenta la oxidación producida en las láminas y cómo influyen

en las propiedades magnéticas y eléctricas. El perfil de oxidación en láminas depositadas por sputtering cambia debido a la temperatura de sustrato empleada en el depósito.

Cuando se deposita hierro a una temperatura de sustrato de 200 K la oxidación es uniforme a lo largo de la lámina, mientras que a temperatura ambiente es gradual, reduciéndose la cantidad de átomos de oxígeno según se aleja de la superficie de la muestra. Por otro lado, en el depósito de láminas a temperaturas por debajo de 200 K se observa una mayor oxidación cerca de la intercara con el sustrato de Si. Este hecho puede ser explicado por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el hierro y el silicio¹⁶⁰.

Es necesario tener en cuenta, además de la cantidad de oxígeno en la muestra, el tipo de óxido formado. Se ha comentado anteriormente que el hierro puede oxidarse formando diferentes tipos de compuestos, siendo diferentes las propiedades de cada uno de ellos. Jiménez-Villacorta¹⁶¹ estudia la formación de diferentes tipos de óxidos de hierro en láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato, donde muestra la formación de FeO en las láminas depositadas a 200 K de temperatura de sustrato.

Se han realizado experimentos de caracterización mediante haces de iones y SEM-EDX con el objetivo de estudiar el contenido de átomos de oxígeno en las láminas delgadas de hierro parcialmente oxidadas. Utilizando haces de iones se ha aplicado la técnica de scattering resonante elástico no Rutherford (NRERS). Esta técnica¹⁶² es una variante del RBS, en la que se mide la dispersión elástica a energías de resonancia de ciertos elementos, en este caso el oxígeno, con lo que se consigue aumentar la sección eficaz¹⁶³ de dispersión del elemento con los iones incidentes. Gracias a este método es posible medir la concentración de elementos ligeros mediante RBS, ya que esta técnica es especialmente indicada para detectar elementos más pesados que el sustrato, como es el caso del hierro frente al silicio. Por otra parte, mediante SEM-EDX se puede realizar un análisis de la fluorescencia de rayos X para conocer la concentración de los elementos que componen la lámina.

En la Figura 6.3 se muestra un espectro obtenido mediante EDX, donde se observan las líneas de emisión recogidas. Es predominante la señal asociada a las líneas de emisión $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del silicio debido al mayor tamaño del sustrato frente al de las

láminas. Se observa la señal asociada a la línea $K_{\alpha 2}$ del oxígeno, alrededor de los 525 eV, y el conjunto formado por las señales asociadas a las líneas $L_{\alpha 2}$ y $L_{\beta 1}$ del hierro, que aparecen sobre los 705 y 718 eV. Por último, se obtiene una mínima señal de las líneas K_{α} del Fe sobre los 6400 eV.

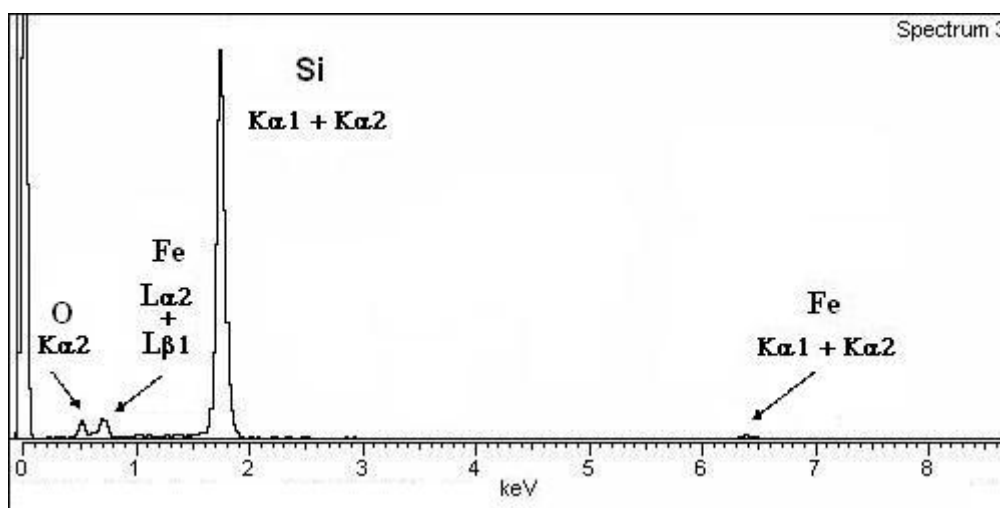


Fig 6.3.-Espectro experimental de EDX para de una lámina de hierro depositada por sputtering. Se muestran las líneas de emisión de fluorescencia de Rayos X observadas.

Las medidas experimentales de NRERS se llevaron a cabo en el Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) con la colaboración del Dr. Ángel Muñoz-Martín. En el experimento se empleó un haz de iones de He^+ y dos detectores de Si situados a 170.1° , detector F, y 165.0° , detector M, con 4.1° y 2.4° msrad de ángulo sólido, respectivamente. En la Figura 6.4 se muestra un esquema de la configuración del experimento, donde se observan las posiciones de los detectores respecto a la muestra y el haz de iones incidente. En el experimento se realizaron medidas a diferentes energías, situadas en el rango de la energía de resonancia del oxígeno¹⁶³, situada alrededor de 3035 keV. Adicionalmente, se hicieron medidas de RBS, a una energía de 2 MeV.

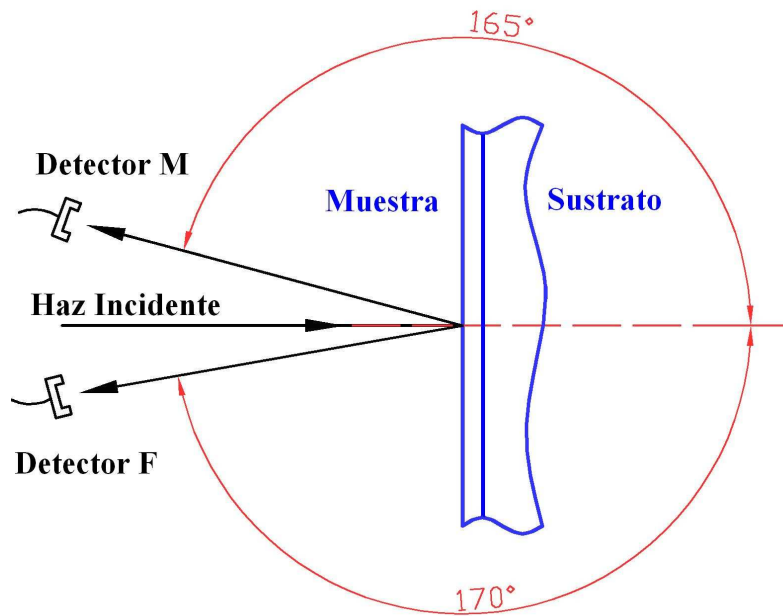


Fig 6.4.-Esquema de la disposición experimental de los detectores de Si empleados en el experimento de NRERS.

En la Figura 6.5 se muestran conjuntamente los espectros experimentales, medidos por NRERS y RBS, y las simulaciones realizadas para calcular las concentraciones, de la muestra depositada a 300 K de temperatura de sustrato. Se observa claramente la diferencia en el tamaño del pico de oxígeno cuando se emplean energías entorno a la energía de resonancia del oxígeno. Debido a la pérdida de energía que sufren las partículas alfa en su camino a lo largo de la lámina delgada es necesario emplear energías ligeramente mayores a la energía de resonancia del oxígeno para sondear toda la capa. Se realizaron medidas a diferentes energías en el rango de la resonancia con el objetivo de poder estudiar la concentración de oxígeno en función del tamaño de la lámina¹⁶⁰, ya que al emplear mayores energías es posible obtener información de las zonas más alejadas de la superficie de la muestra.

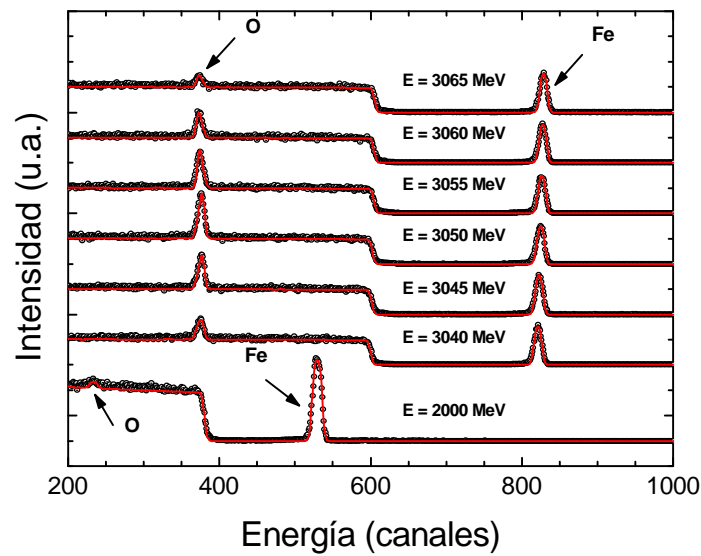


Fig 6.5.-Espectros de RBS (2000 MeV) y NRERS (desde 3040 hasta 3065 MeV) para la muestra depositada a 300 K de temperatura de sustrato. Los espectros han sido verticalmente desplazados para una mejor observación.

Las simulaciones se realizaron utilizando el programa RBX¹⁶⁴, desarrollado por E. Kótai, con el objetivo de obtener las concentraciones de Fe y O en las diferentes muestras estudiadas. Para simular los efectos de la resonancia en el experimento NRERS se ha empleado el patrón de sección eficaz $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ elaborado por H.S. Cheng¹⁶⁵, que se muestra en la Figura 6.6, donde se observa como la sección eficaz de dispersión para el oxígeno se hace hasta 20 veces mayor sobre los 3035 keV con respecto a los 2000 keV, para un ángulo de backscattering de 170° con respecto al haz incidente.

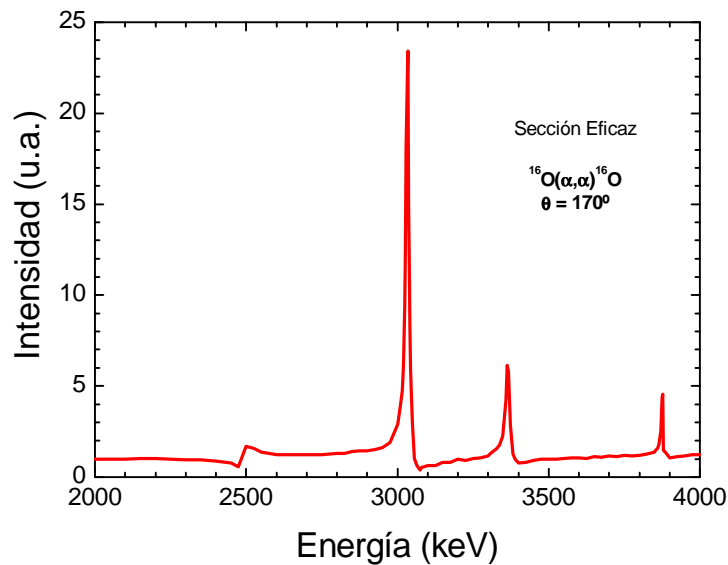


Fig 6.6.-Sección eficaz de interacción $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ elaborada por H.S. Cheng¹⁶⁵ para el oxígeno a un ángulo de dispersión de 170° .

En la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos de la concentración de átomos de oxígeno en las láminas delgadas de hierro, depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato, y que han sido objeto de estudio elástico. Los resultados mostrados corresponden a la composición de la lámina completa, ya que debido al pequeño grosor de las láminas a la posición de los detectores, no se ha podido obtener información sobre el perfil de concentración a lo largo de la lámina. No se observan diferencias significativas en la concentración de oxígeno ni entre las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato ni entre las técnicas utilizadas. Este resultado concuerda con el obtenido por Jiménez-Villacorta¹⁶⁰, que no muestra diferencias en la concentración relativa entre hierro y oxígeno, aunque sí en el tipo de óxido formado, en láminas delgadas de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Tabla 6.2.-Valores de concentraciones de O y Fe en las láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato.

Temperatura sustrato (K)	NRERS			EDX		
	Concentración (%)			Concentración (%)		
	O	Fe	Error	O	Fe	Error
200	47	53	± 3	49	51	± 2
250	46	54	± 2	52	48	± 4
300	44	56	± 2	48	52	± 3
300 (A)	32	68	± 3	34	66	± 3
300 (B)	31	69	± 5	34	66	± 3

Hay que tener en cuenta que la oxidación en láminas de hierro es un proceso continuo y que las muestras no fueron recubiertas para evitar la oxidación posterior al crecimiento, para no alterar los resultados obtenidos en la velocidad de propagación de la onda acústica de superficie medidos por espectroscopía Brillouin. La caracterización elástica mediante espectroscopía Brillouin se realizó inmediatamente después del depósito de las láminas, con el objetivo de reducir los efectos de la oxidación posterior. Los experimentos para caracterizar la concentración de oxígeno en las láminas de hierro se realizaron posteriormente al depósito de las muestras y a su caracterización por espectroscopía Brillouin. En la Tabla 6.2 se muestran los resultados de concentración de oxígeno de dos muestras (A y B), que fueron depositadas previamente a la realización de los experimentos de EDX y NRERS, con el objetivo de estudiar el proceso de oxidación a lo largo del tiempo. La muestra (A) se depositó con una semana de antelación respecto a la muestra (B). Observando los resultados, no se obtienen diferencias de concentración de oxígeno entre ambas muestras, por lo que se puede concluir que en el depósito de láminas delgadas de hierro por sputtering se obtiene una concentración inicial de oxígeno de aproximadamente un 33 % tras el depósito.

A partir de los experimentos de caracterización EDX y NRERS se puede concluir que la concentración de oxígeno en las láminas delgadas de hierro parcialmente oxidadas no depende de la temperatura de sustrato empleada en el depósito. Además, se muestra una oxidación del orden del 33 %, que ha sido la concentración que se ha tenido en cuenta en la caracterización elástica de las muestras mediante métodos numéricos.

6.5.- Caracterización propiedades elásticas.-

6.5.1.- Espectroscopía Brillouin.-

Se han realizado medidas de espectroscopía Brillouin de alta resolución para la caracterización elástica de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. El estudio se ha realizado en la configuración de backscattering, empleando un valor de $k \times h = 0.886$ para todas las muestras estudiadas. Se han tomado medidas experimentales a diferentes ángulos azimutales, con el objetivo de estudiar la influencia del sustrato de Si (001) en el comportamiento de la velocidad de la onda acústica de superficie.

La espectroscopía Brillouin ha sido empleada para estudiar diferentes propiedades en láminas delgadas y en sistemas de nanopartículas basados en hierro. Zhang¹⁶⁶ y Tacchi¹⁶⁷ estudiaron las propiedades magnéticas en función del grosor en láminas delgadas de hierro mediante espectroscopía Brillouin. Por otro lado, los efectos de la temperatura en las constantes elásticas del hierro monocristalino han sido estudiados por Adams¹⁶⁸, que observa cambios menores del 3 % en los valores de las constantes elásticas entre temperaturas de 200 a 300 K; y por Dever¹⁶⁹, que se muestra la influencia de las propiedades magnéticas en el valor de las constantes elásticas en función de la temperatura.

En la Figura 6.7 se representan los espectros experimentales tomados mediante espectroscopía Brillouin de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato para un ángulo azimutal de 120 °, donde se ha tomado el origen de ángulos azimutales en la dirección <110> contenida en el plano del sustrato de Si (001). Se observa claramente el modo Rayleigh para cada una de las muestras.

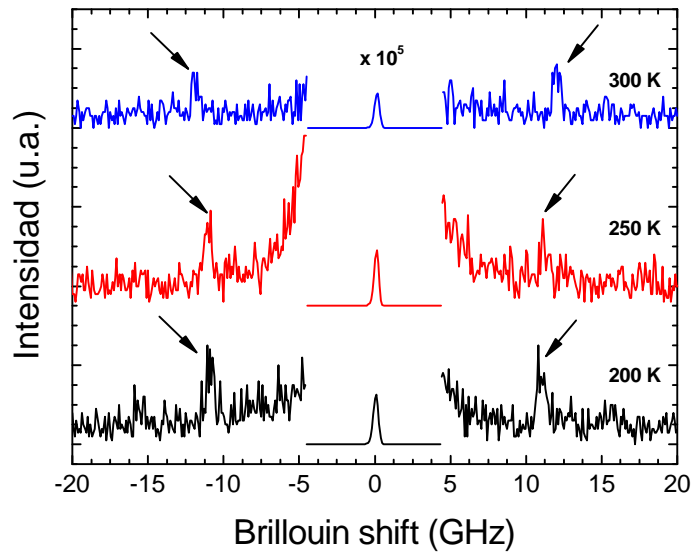


Fig 6.7.-Espectros experimentales de espectroscopía Brillouin de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, con un ángulo azimutal de 120 °.

En la Figura 6.8 se representan los valores experimentales obtenidos para la velocidad de la onda de superficie, calculados mediante la ecuación

$$v_{SAW} = \frac{f\lambda}{2\sin(\theta_{sag})} \quad (6.1)$$

donde f es la frecuencia Brillouin, $\lambda = 514.5$ nm la longitud de onda incidente y θ_{sag} el ángulo sagital. Por una parte, se observa que la velocidad de la onda de superficie está influida por la estructura cúbica del sustrato de Si (001), obteniéndose diferencias entorno a los 50 m/s ($\sim 1\%$) entre los valores máximo y mínimo de la velocidad de la onda de superficie. El máximo de velocidad se obtiene para ángulos azimutales de 0° y 90°, que corresponden a la dirección paralela a la dirección $\langle 110 \rangle$ del Si (001). Por otro lado, los valores menores de velocidad de la onda acústica se obtienen para la muestra depositada a 200 K de temperatura. En la Figura 6.8 se muestra un ajuste del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del ángulo azimutal, donde se observa una modulación periódica de la velocidad con el ángulo azimutal característica de una estructura cúbica como la del Si (001).

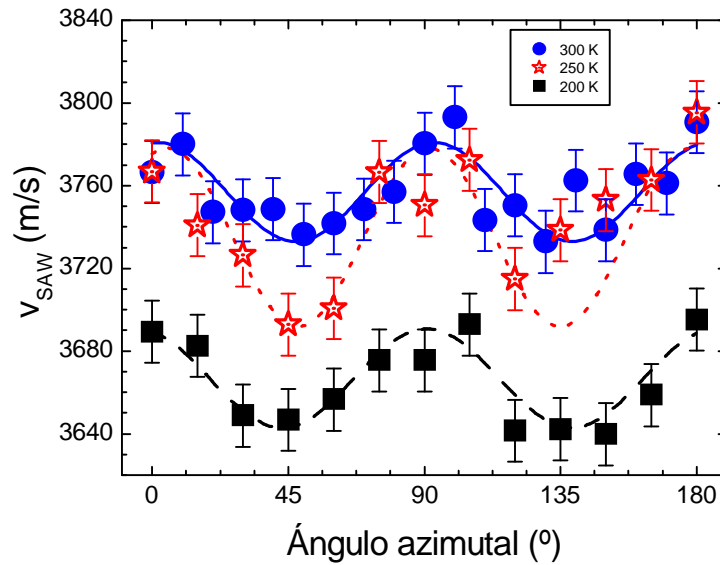


Fig 6.8.-Valores de la velocidad de la onda de superficie (v_{SAW}) para cada una de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, para un $k \times h = 0.886$.

6.5.2.- Simulaciones velocidad SAW.-

Se han realizado simulaciones numéricas⁵² con el objetivo de estudiar el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en láminas delgadas de hierro sobre Si (001) en función del valor de $k \times h$ y de la concentración de oxígeno. Inicialmente, se ha simulado el comportamiento de la velocidad de la onda en diferentes tipos de láminas de hierro y óxidos de hierro sobre sustrato de Si (001).

En la Tabla 6.3 se muestran los valores de las constantes elásticas de los diferentes compuestos que han sido estudiados. Para el Fe metálico se han empleado las constantes elásticas mostradas en la referencia.[94] Las constantes elásticas empleadas para el FeO fueron calculadas por Kugel¹⁷⁰ a partir de una combinación de medidas de scattering inelástico por neutrones y por modelos de simulación de interacciones entre primeros y segundos vecinos de la red cúbica del compuesto FeO. Por otra parte, las constantes elásticas del Fe₃O₄ empleadas fueron calculadas por Schwenk¹⁷¹ empleado técnicas de ultrasonidos. Finalmente, las constantes elásticas del compuesto Fe₂O₃ empleados fueron calculadas por Guo¹⁷² mediante cálculos teóricos.

Hay que tener en cuenta que las láminas depositadas por sputtering no muestran ninguna textura preferente por lo que los diferentes compuestos empleados en las simulaciones se han tratado como policristalinos e isotrópos. Partiendo de los valores iniciales de las constantes elásticas mostradas en la Tabla 6.3, se han empleado los promedios Voigt, Reuss y Hill⁴² para obtener los valores de las constantes elásticas efectivas de los compuestos elásticamente isotrópos.

Tabla 6.3.-Valores de las constantes elásticas empleados en las simulaciones numéricas del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie.

Compuesto	Densidad (g/cm ³)	Constantes elásticas (GPa)		
		c ₁₁	c ₁₂	c ₄₄
Fe metálico (¡Error! Marcador no definido.)	7.874	277.0	113.0	82.0
FeO ⁽¹⁷⁰⁾	5.745	359.0	156.0	56.3
Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁷¹⁾	5.150	272.0	178.0	61.0
γ- Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁷²⁾	4.900	285.4	117.8	99.1
Constantes elásticas efectivas (GPa)				
Fe metálico		277.0		82.0
FeO		308.4		63.6
Fe ₃ O ₄		286.5		57.9
γ- Fe ₂ O ₃		285.4		91.0
Si (001) Sustrato	2.330	165.6	63.9	79.5

En la Tabla 6.3 se muestran los valores de las constantes elásticas efectivas de los compuestos de hierro elásticamente isotrópos empleadas en las simulaciones. En el caso de una estructura cúbica, policristalina y elásticamente isotrópa únicamente se tienen dos constantes elásticas independientes.

En la Figura 6.9 se representa el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del producto $k \times h$ para el Fe metálico y los óxidos de hierro FeO, Fe₃O₄ y γ-Fe₂O₃ sobre sustrato de Si. Se observan los modos Rayleigh y varios modos Sezawa en cada uno de los compuestos.

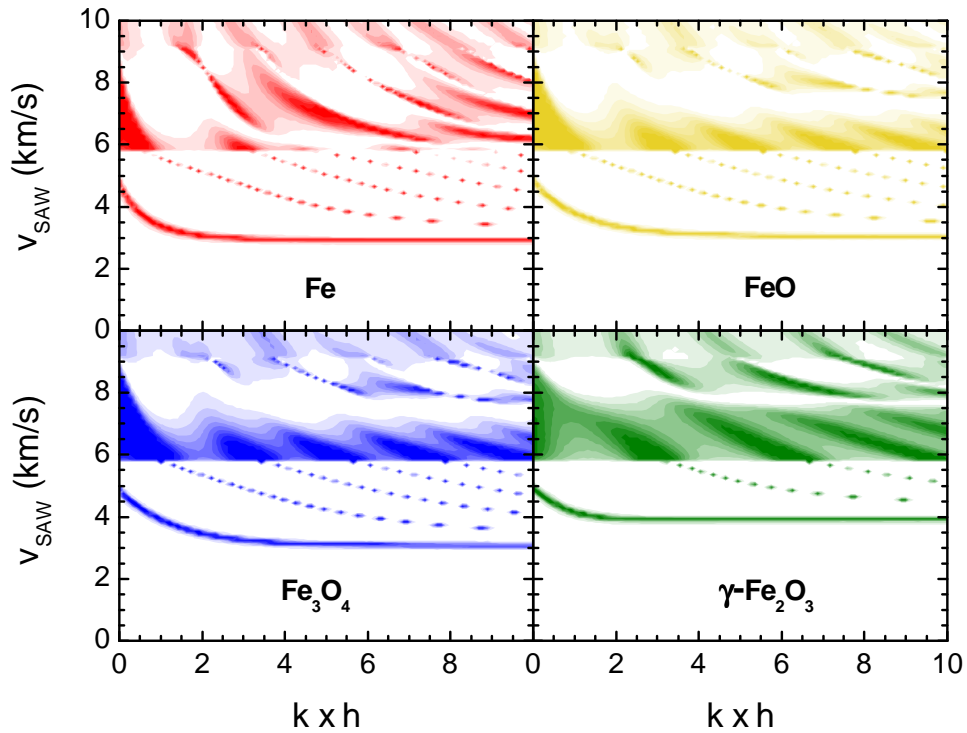


Fig 6.9.-Representación de las curvas de nivel del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del $k \times h$ para compuestos de Fe metálico, FeO, Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se han empleado los valores de las constantes elásticas de los compuestos isótropos que se muestran en la Tabla 6.3. Se ha utilizado un ángulo azimutal paralelo a la dirección $\langle 110 \rangle$ del sustrato de Si.

Inicialmente se observa que los cuatro compuestos muestran un comportamiento elástico más blando que el sustrato de Si, ya que la velocidad del modo Rayleigh disminuye al aumentar el grosor. Para valores de $k \times h < 2$ se comienzan a observar los efectos del sustrato en el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie. Debido a este efecto, es necesario conocer con buena precisión el valor de $k \times h$ en este rango, con el objetivo de realizar una buena comparación entre los diferentes compuestos. Para valores altos de $k \times h$, los efectos del sustrato se minimizan y el comportamiento se debe principalmente a la lámina. En la Figura 6.10 se muestra una comparación entre los modos Rayleigh de los diferentes compuestos representados en la Figura 6.9. Se observa que el valor más alto de velocidad se obtiene para el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alrededor de 3.94 km/s. El menor valor se obtiene para el Fe metálico, con 2.93 km/s, mientras que el FeO está sobre los 3.03 km/s y el Fe_3O_4 alrededor de 3.13 km/s.

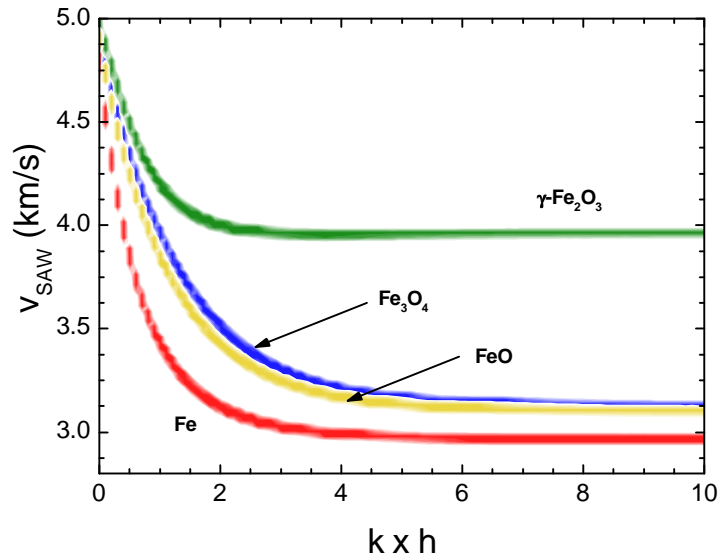


Fig 6.10.-Comparación del comportamiento del modo Rayleigh, en función del $k \times h$, entre los compuestos de Fe metálico, FeO, Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃ mostrados en la Fig 6.9.

En la Figura 6.11 se representan el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie para el Fe metálico, FeO, Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃ en función del ángulo azimutal. Se ha utilizado un valor de $k \times h = 0.886$ con el objetivo de comparar las simulaciones con los resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía Brillouin de alta resolución. Vemos que se mantiene el mismo comportamiento para la velocidad de la onda de superficie que se mostró en la Figura 6.10 para valores de $k \times h$ grandes, y que la influencia del sustrato de Si no altera el orden de velocidades entre Fe metálico y sus diferentes óxidos, manteniéndose el valor más alto de velocidad para el óxido γ -Fe₂O₃ y el más bajo para Fe metálico.

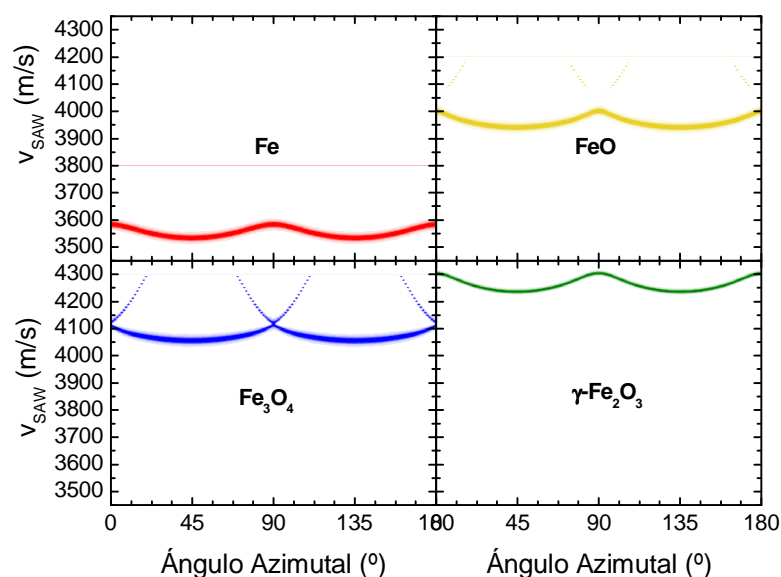


Fig 6.11.-Representación del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie en función del ángulo azimutal para compuestos de Fe metálico, FeO, Fe₃O₄ y γ-Fe₂O₃ sobre sustrato de Si. Se ha utilizado un valor de $k \times h = 0.886$. El origen de ángulos azimutal corresponde a la dirección $\langle 110 \rangle$ en el plano del sustrato de Si (001).

En la Figura 6.12 se representan los valores de la velocidad de la onda de superficie en función del contenido de oxígeno para los diferentes compuestos de hierro. Se han representado los valores para $k \times h = 10$, donde los efectos del sustrato de Si son despreciables, y para $k \times h = 0.886$, que es el valor empleado en las medidas experimentales con espectroscopía Brillouin. Se observa claramente cómo el valor de la velocidad de la onda de superficie aumenta con el contenido de oxígeno en el compuesto, para ambos valores de $k \times h$, siendo mayor para el γ-Fe₂O₃ (cociente O/Fe = 1.50) que para el Fe₃O₄ (1.33), FeO (1.00) y Fe (0) respectivamente.

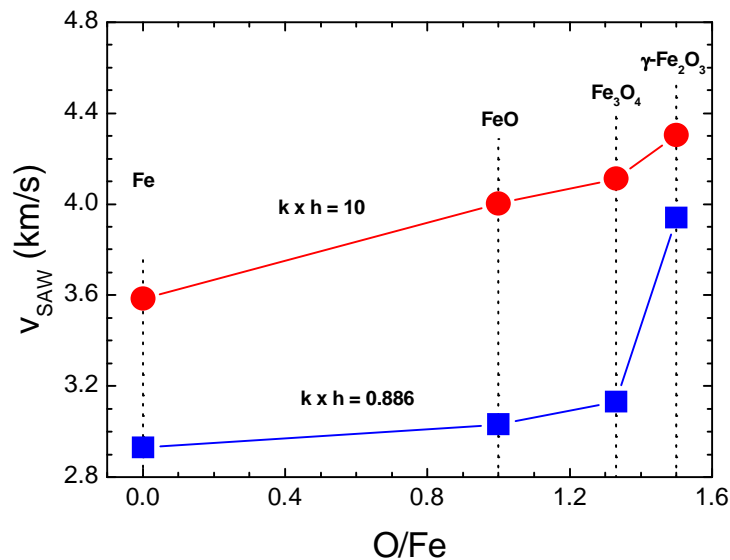


Fig 6.12.-Comportamiento del valor de v_{SAW} en función del contenido de O frente al de Fe de los diferentes compuestos de hierro. Se han representado los valores para $k \times h = 0.886$ (valor utilizado experimentalmente) y $k \times h = 10$, para el cual los efectos del sustrato son despreciables.

Conociendo el comportamiento teórico de la velocidad de la onda acústica de superficie en los diferentes compuestos de hierro y óxidos de hierro, es posible estimar la composición de las láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering comparando los datos experimentales de velocidad de la onda de superficie, obtenidos por espectroscopía Brillouin, con los obtenidos mediante simulaciones numéricas de materiales formados por una combinación de los distintos compuestos de hierro y oxígeno estudiados.

Se han tomado en consideración varias condiciones para estimar la composición de las láminas estudiadas. A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de caracterización composicional realizados mediante SEM y NRERS se ha determinado una concentración de oxígeno del 33 % en todas las muestras estudiadas, independientemente de la temperatura de sustrato empleada durante el depósito. Por este motivo, la diferencia en el comportamiento de la velocidad de la onda de superficie estará relacionado con la formación de óxidos de hierro en distintas concentraciones según la temperatura de sustrato empleada. Para simular las concentraciones de los

diferentes tipos de óxidos de hierro es necesario tener en cuenta ciertas condiciones. Por un lado, el empleo de temperaturas de sustrato de 200 K favorece la formación¹⁶¹ de FeO, como ya se comentó en el apartado anterior. Por otra parte, Toney¹⁷³ estudió la oxidación en láminas delgadas de hierro, mostrando que inicialmente se forma γ -Fe₂O₃, junto a una pequeña cantidad Fe₃O₄. La formación de este tipo de óxidos se ve favorecida por la estructura cúbica de ambos compuestos y por tener parámetros de red semejantes¹⁷⁴. Los efectos de la oxidación a lo largo del tiempo produce el aumento de la concentración de Fe₂O₃, ya que es el óxido de hierro con mayor contenido en oxígeno, principalmente en su forma alfa, con estructura romboédrica, que es la más estable¹⁷³.

En la Figura 6.13 se muestra una comparación entre los valores de velocidad de la onda de superficie obtenidos mediante simulaciones numéricas para los diferentes compuestos de hierro y los datos experimentales, medidos mediante espectroscopía Brillouin, en función del ángulo azimutal.

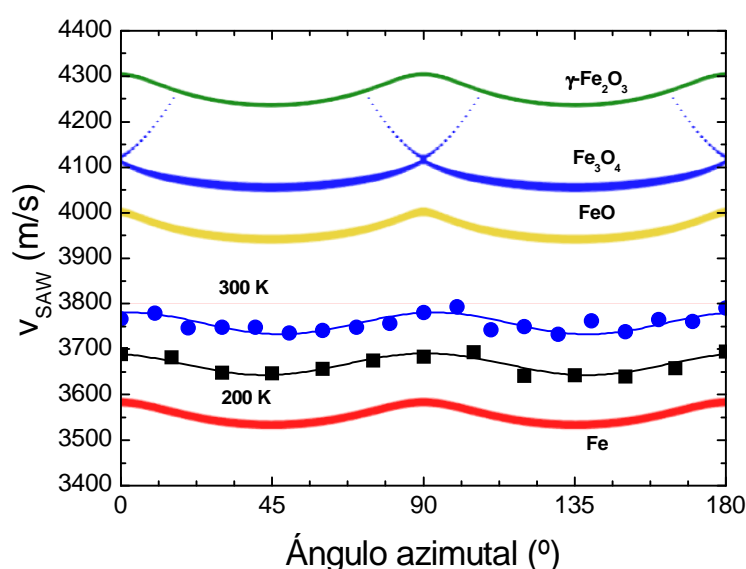


Fig 6.13.-Comparación de los valores de v_{SAW} en función del ángulo azimutal entre los resultados obtenidos experimentalmente en las muestras depositadas a 200 K y 300 K de temperatura de sustrato y los obtenidos mediante simulaciones numéricas para los diferentes compuestos de hierro. Se ha empleado un valor de $k \times h = 0.886$.

Se observa cómo los valores de velocidad medidos experimentalmente son mayores que los simulados para un compuesto de Fe metálico sobre Si. Esto se explica fácilmente por la entrada de oxígeno en las láminas delgadas, que da lugar a un endurecimiento del sistema. La diferencia de velocidad de la onda de superficie entre las muestras depositadas a diferentes temperaturas se puede explicar por la formación preferente de FeO en la muestra depositada a 200 K de temperatura de sustrato.

Se ha estimado la composición de las láminas delgadas de hierro parcialmente oxidadas utilizando los resultados de las simulaciones numéricas de los diferentes compuestos de hierro y óxidos de hierro, con el objetivo de equiparar los valores de la velocidad de la onda de superficie con los obtenidos experimentalmente. Teniendo en cuenta el estudio realizado sobre el proceso de oxidación de las muestras de hierro, se ha simulado el comportamiento de dos materiales compuestos por diferentes concentraciones de Fe metálico, FeO, Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃. Para simular el comportamiento de estos materiales, se han calculado los valores de las constantes elásticas y de las densidades teniendo en cuenta la proporción de cada compuesto en la composición total del material. Los valores de concentración de cada compuesto en los materiales simulados y las constantes elásticas y densidad calculadas se muestran en la Tabla 6.4. Los materiales se han simulado suponiendo una estructura cúbica, elásticamente isótropa y sobre un sustrato de Si.

Tabla 6.4.-Propiedades de los materiales simulados para su comparación con los resultados experimentales. Los valores se han calculado a partir de la proporción de cada compuesto en la composición del material. Se han empleado las constantes de los compuestos isótropos mostradas en la Tabla 6.3.

Material	Composición (%)	Densidad g/cm ³	Constantes elásticas (GPa)	
	Fe-FeO-Fe ₃ O ₄ - γ Fe ₂ O ₃		c ₁₁	c ₄₄
Simulación 200 K	76-12-5-7	7.274	281.8	79.2
Simulación 300 K	64-0-14-22	6.838	280.2	80.6

Como se mostró en las medidas de difracción de rayos X, a bajas temperaturas de sustrato se favorece la formación de partículas de menor tamaño (ver valores de longitud de coherencia, Tabla 6.1). El hecho de tener nanopartículas más pequeñas

aumenta la superficie de Fe que puede oxidarse, favoreciéndose la formación de FeO. En la Figura 6.14 se representa la simulación del comportamiento de la onda de superficie para las muestras depositadas a 200 y 300 K y la de los materiales simulados.

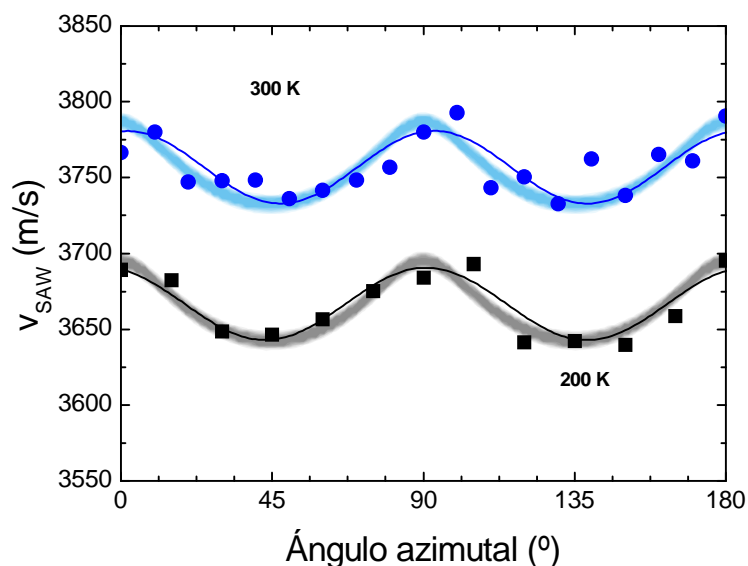


Fig 6.14.-Comparación entre los valores de v_{SAW} , en función del ángulo azimutal, obtenidos experimentalmente, en las muestras depositadas a 200 y 300 K de temperatura de sustrato, y los obtenidos mediante simulaciones para los compuestos simulados. Las propiedades de los compuestos simulados se muestran en la Tabla 6.4.

6.6.- Resumen y conclusiones.-

Se han estudiado las propiedades de láminas delgadas de hierro depositadas por sputtering a diferentes temperaturas de sustrato sobre Si (001), entre 200 y 300 K. Las láminas no fueron recubiertas para no alterar las medidas de espectroscopía Brillouin.

- De la caracterización estructural mediante rayos X se observa que las láminas de hierro depositadas por sputtering muestran una estructura bcc. El tamaño de grano en la dirección perpendicular al plano del sustrato disminuye cuando se emplean menores temperaturas de sustrato.

- A partir de los experimentos realizados para estudiar la oxidación en las láminas delgadas se obtienen dos conclusiones. Por una parte, existe una oxidación inicial de las láminas, con una concentración de oxígeno del 33 %. Por otro lado, no se observan diferencias en el contenido de oxígeno que se pueda relacionar con la temperatura de sustrato.
- Mediante la caracterización por espectroscopía Brillouin de alta resolución se obtiene que la velocidad de propagación de la onda de superficie disminuye cuando se disminuye la temperatura de sustrato empleada. Mediante simulaciones numéricas del comportamiento de la velocidad de la onda de superficie de los diferentes compuestos de hierro y óxidos de hierro se observa que la velocidad de propagación de la onda de superficie aumenta según la proporción de oxígeno en la estequiometría del compuesto. La diferencia en el valor de la velocidad entre las muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato puede explicarse por la formación de diferentes tipos de óxidos de hierro en el sistema según la temperatura empleada.

ANEXO

Como continuación al estudio de las propiedades de láminas delgadas de hierro desarrollado en este capítulo, se ha estudiado el depósito de agregados de hierro sobre manganitas con el objetivo de modificar sus propiedades magnéticas.

En la parte principal de este capítulo se mostró que en el depósito de láminas delgadas de hierro mediante sputtering, tanto la composición del sistema como sus propiedades dependían de la temperatura de sustrato empleada. El crecimiento de láminas delgadas a temperaturas de sustrato de 200 K favorecía la formación de FeO, que presenta mejores propiedades ferromagnéticas que otros tipos de óxidos de hierro. Por otro lado, estudios previos¹⁵⁷ realizados muestran la formación de nanopartículas de hierro al emplear temperaturas de sustrato por debajo de ambiente durante el depósito de láminas ultradelgadas (aproximadamente entre 5-6 nm) de hierro.

Aplicando los conocimientos adquiridos, se han depositado nanopartículas de hierro sobre láminas de manganita ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$), que han sido previamente depositadas sobre sustrato de STO (SrTiO_3). Inicialmente, se han estudiado y optimizado las condiciones de depósito de las nanopartículas, con el objetivo de combinar un tamaño adecuado de las mismas con una buena densidad de partículas. Posteriormente, se ha estudiado la evolución de las propiedades magnéticas tras el depósito de las nanopartículas.

A.1.- Optimización crecimiento de las nanopartículas.-

Se ha estudiado el depósito de nanopartículas de hierro sobre sustratos de Si a temperaturas de sustrato alrededor de 200 K. En la Figura A.1 se muestran imágenes de AFM de láminas depositadas a temperaturas de sustrato de 180 K (derecha), 200 K (centro) y 220 K (izquierda), con sus correspondientes perfiles de altura. Se observa que en el depósito a 180 K se forman nanopartículas con un tamaño promedio de unos 40 nm, en la dirección paralela al plano, mientras que a 200 y 220 K el tamaño promedio medido es de 80 nm, obteniéndose además partículas de mayor tamaño, entorno a los 120 nm, formadas por la aglomeración de partículas más pequeñas. Por contra, la

densidad de partículas es mucho menor a la temperatura de 180 K. Por estos motivos, se ha elegido emplear 200 K como temperatura de sustrato en el depósito de nanopartículas, ya que presentan una buena densidad de partículas y mucha menor formación de partículas grandes, a diferencia del caso de 220 K.

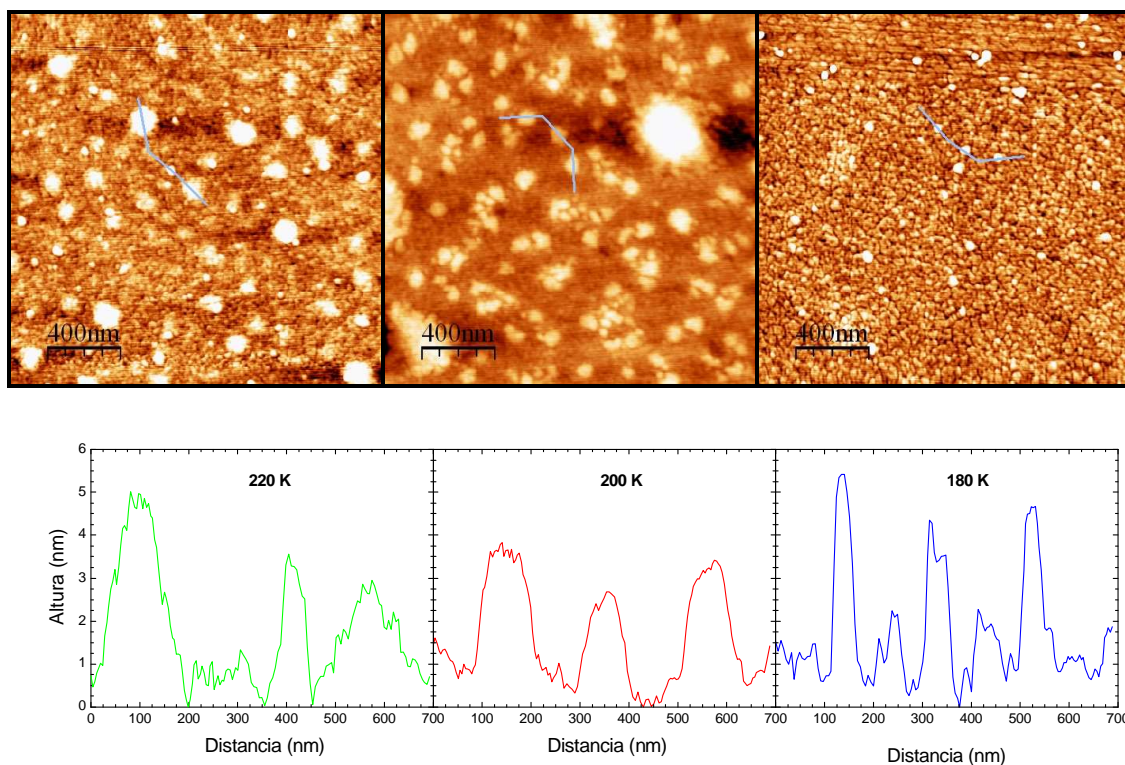


Fig A.1.-Imágenes (2 x 2 μm) de topografía de AFM de láminas de hierro depositadas sobre sustrato de Si a temperaturas de sustrato de (izq.) 220 K, (cen.) 200 K y (der.) 180 K. Perfiles de topografía respectivos de las imágenes de AFM mostradas.

Por otra parte, se ha estudiado cómo cambian los tamaños de las nanopartículas en función de la potencia DC empleada. En la Figura A.2 se muestran imágenes de AFM de láminas depositadas a 10 W (izquierda) y 40 W (derecha), durante un minuto a 200 K de temperatura de sustrato. Se observa que el empleo de poca potencia, 10 W, produce la formación de nanopartículas más estrechas y más altas, pero con muy poca densidad. Por el contrario, al aplicar 40 W obtenemos una mayor densidad de partículas, pero con un tamaño mucho mayor en la dirección paralela a la superficie del sustrato y muy pequeñas en la dirección perpendicular.

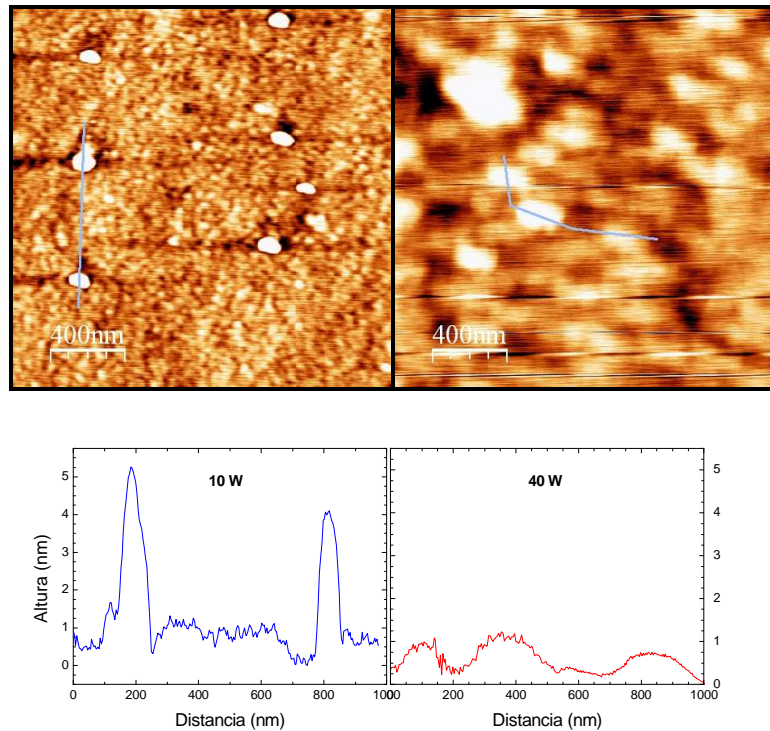


Fig A.2.-Imágenes (2 x 2 μm) de topografía de AFM de láminas de hierro depositadas sobre sustrato de Si (001), a 200 K, a potencias DC de (izq.) 10 W y (der.) 40 W. Perfiles de topografía respectivos de las imágenes de AFM mostradas.

Las condiciones de crecimiento se han elegido de tal manera que se pueda combinar un tamaño de partícula alto, en la dirección perpendicular al plano del sustrato, con el objetivo de tener una buena señal magnética; no demasiado grande en la dirección paralela, para evitar la interacción con otras nanopartículas cercanas; y a la vez obtener una buena densidad de partículas.

A.2.- Depósito de nanopartículas sobre manganitas.-

Se ha depositado cierta cantidad de hierro mediante sputtering magnetrón a una temperatura de sustrato de 200 K, durante un tiempo de 75 segundos a 30 W de potencia. El depósito se ha realizado a la vez sobre una lámina de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, depositada previamente sobre STO, y sobre sustratos de Si (001), con el objetivo de caracterizar las propiedades del hierro depositado individualmente.

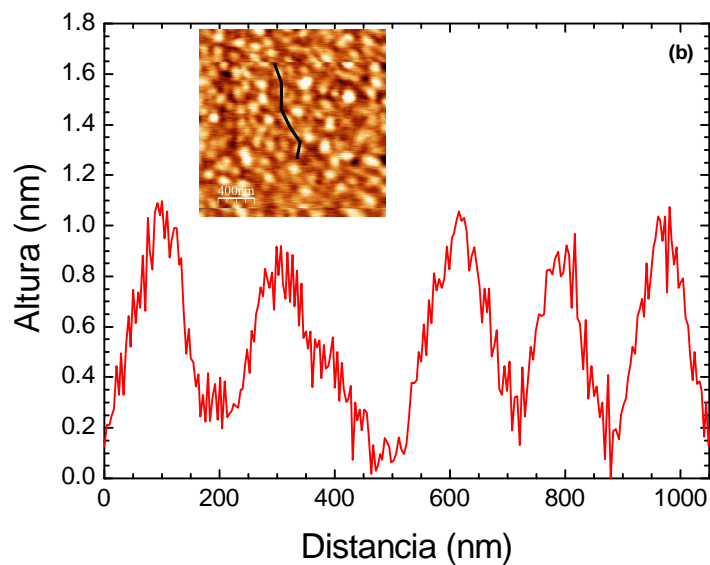
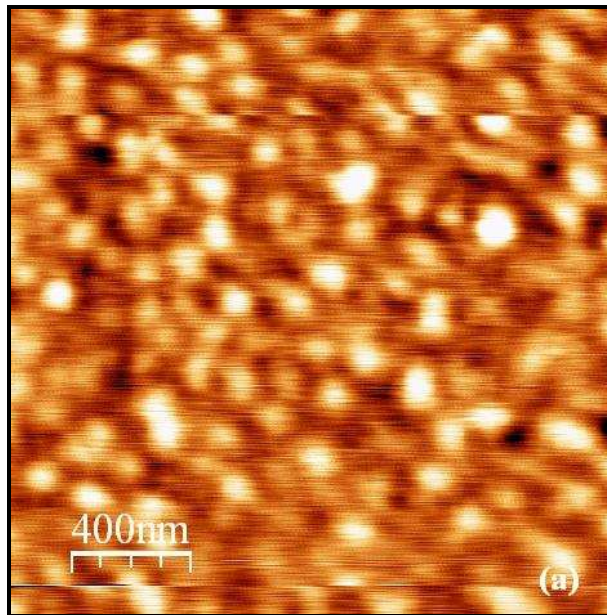


Fig A.3.- (a) Imagen ($2 \times 2 \mu\text{m}$) de topografía de AFM de las nanopartículas de hierro depositadas sobre sustrato de Si (001) a temperaturas de sustrato de 200 K. (b) Perfil de altura de las nanopartículas.

En la Figura A.3(a) se muestra una imagen de topografía, tomada mediante AFM, de las nanopartículas de hierro depositadas sobre sustrato de Si (001). En la Figura A.3(b) se muestra un perfil de altura de la imagen de topografía de la Figura A.3(a), obtenido mediante el software WSxM de Nanotec⁶⁵. Se observa un tamaño promedio de 1 nm, en

la dirección perpendicular al plano del sustrato, en las nanopartículas de hierro, sobre un fondo con una rugosidad de unos 0.2 nm, y una tamaño promedio de las nanopartículas de unos 80 nm, en direcciones contenidas en el plano.

A.3.- Propiedades magnéticas de las nanopartículas.-

Se han caracterizado las propiedades magnéticas de las nanopartículas de hierro depositadas sobre Si (001) mediante un magnetómetro tipo SQUID, capaz de trabajar en el rango entre los 1.8 y 800 K de temperatura y campos magnéticos entre los -5 y 5 T.

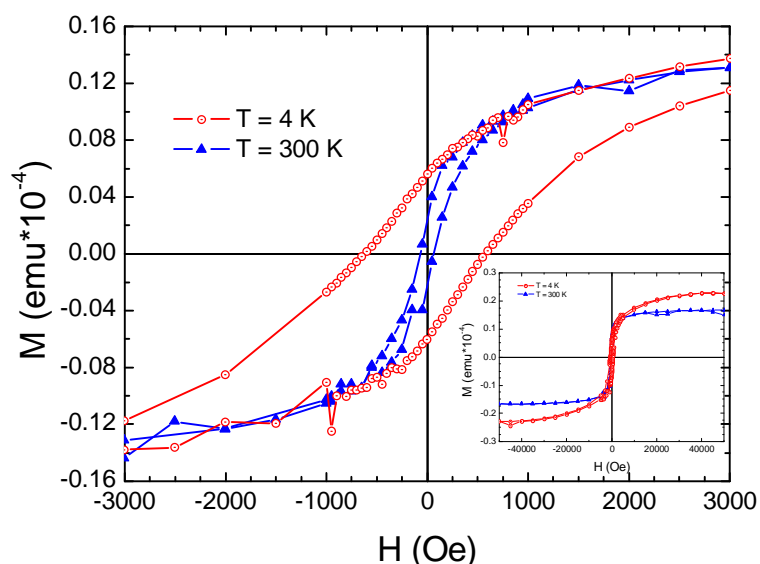


Fig A.4.-Ciclos de histéresis de las nanopartículas de hierro, sobre sustrato de Si (001), medidos a temperaturas de 4 y 300 K.

En la Figura A.4 se muestra la comparación entre los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente, 300 K, y a 4 K, de las nanopartículas de hierro entre -50000 y 50000 Oe. La magnetización de saturación medida es de 0.22×10^{-4} y 0.17×10^{-4} emus a 4 y 300 K respectivamente. El campo coercitivo medido es menor a temperatura ambiente, unos 70 Oe, frente a los 575 Oe medidos a 4 K.

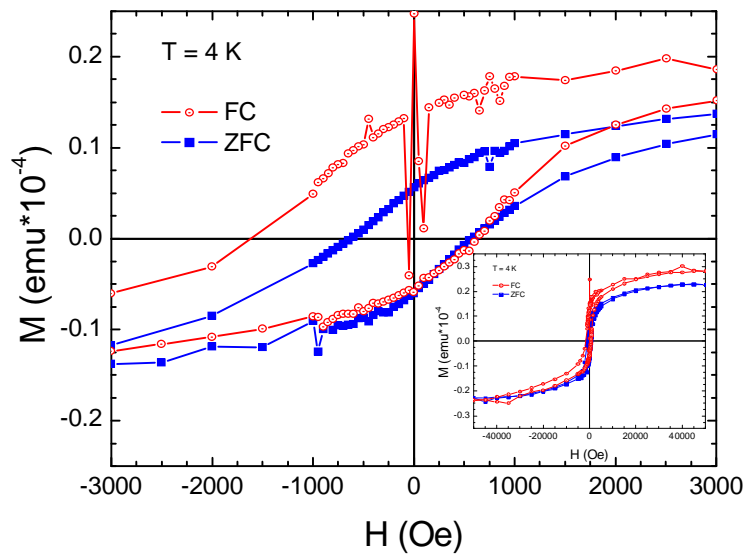


Fig A.5.-Ciclos de histéresis de las nanopartículas de hierro sobre Si (001) medidos a 4 K de temperatura en los modos FC y ZFC.

En la Figura A.5 se muestra la comparación entre los ciclos de histéresis, medidos a 4 K de temperatura, en los modos “field cooling” (FC) y “zero field cooling” (ZFC). Se observa que aparece exchange bias, con un valor de 472 Oe en el modo ZFC, que desaparece cuando la muestra se enfría sin campo aplicado. Este hecho resulta característico de la preparación de láminas a temperaturas de sustrato de 200 K.

A.4.- Propiedades de las manganitas, depositadas sobre STO, previamente al depósito de las nanopartículas.-

Propiedades topográficas

En la Figura A.6(a) se muestra una imagen de topografía tomada mediante AFM de la muestra de manganita depositada sobre sustrato de STO, previamente al depósito de las nanopartículas de hierro. En la Figura A.6(b) se muestra un perfil de altura de la imagen de topografía. Se ha calculado⁶⁵ un valor de rugosidad RMS de 1.187 nm, pero las diferencias medidas entre zonas altas y bajas de la muestra son de más de 10 nm.

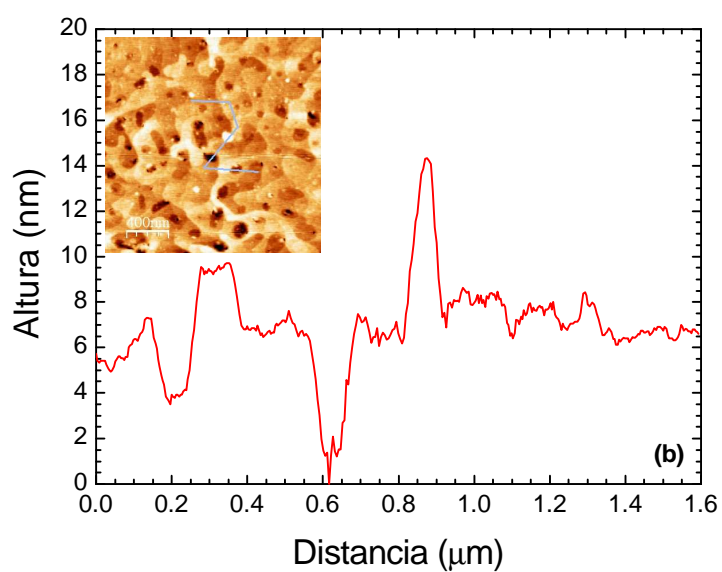
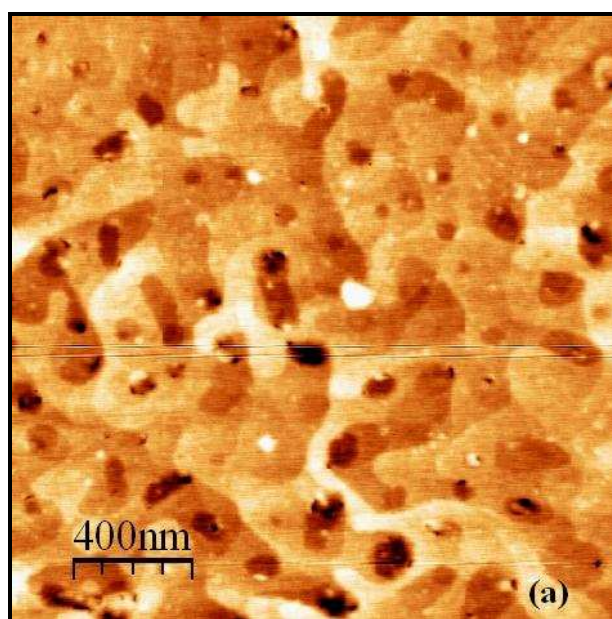


Fig A.6.-(a) Imagen ($2 \times 2 \mu\text{m}$) de topografía de AFM de la muestra de manganita sobre sustrato de STO previamente al depósito de las nanopartículas de hierro. (b) Perfil de topografía de AFM de la muestra de manganita sobre sustrato de STO.

Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de la muestra de manganita sobre STO se han medido mediante un magnetómetro de vibración (VSM) de 9 T, capaz de trabajar a temperaturas entre 1.8 y 400 K.

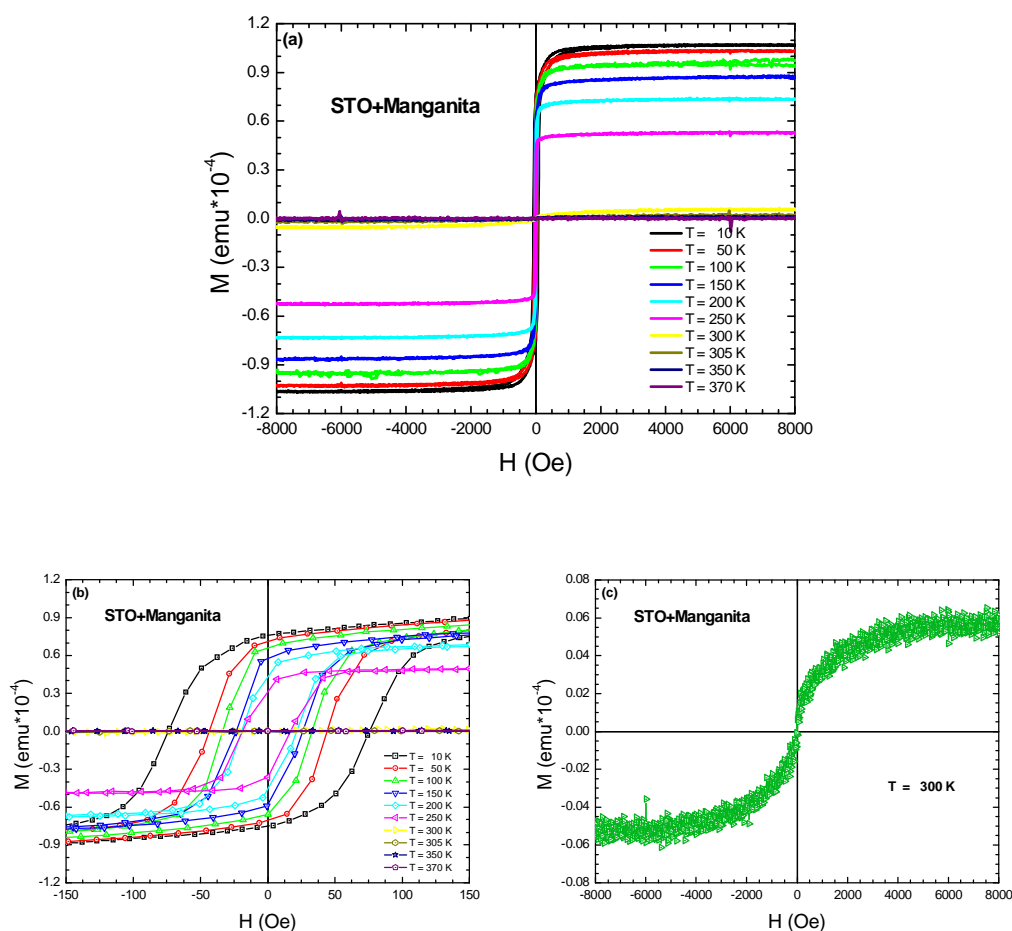


Fig A.7.- (a) Ciclos de histéresis completos medidos mediante VSM de la muestra de manganita sobre STO. (b) Imagen ampliada de la Figura A.5(a) entre ± 150 Oe. (c) Ciclo de histéresis medido a 300 K.

En la Figura A.7(a) se muestran los ciclos de histéresis de la muestra de manganita sobre STO medidos a diferentes temperaturas. Se mide una magnetización de saturación máxima de 1.07×10^{-4} emus a una temperatura de 10 K. En la Figura A.7(b) se muestra una imagen ampliada de los ciclos de histéresis, entre ± 150 Oe, con el objetivo de

medir su campo coercitivo. Se mide un campo coercitivo máximo de 74 Oe a la temperatura de 10 K. Sólo se observa campo coercitivo a temperaturas por debajo de ambiente, como se puede comprobar con la imagen del ciclo a 300 K mostrado en la Figura A.7(c). A temperatura ambiente la magnetización de saturación en la muestra es de 0.05×10^{-4} emus, unas diez veces menor que el obtenido a la temperatura de 250 K, la primera en la que se observa ciclo de histéresis con campo coercitivo apreciable.

A.5.- Propiedades magnéticas de las manganitas con nanopartículas de hierro.-

En la Figura A.8(a) se muestran los ciclos obtenidos a diferentes temperaturas. Por un lado se observa que la magnetización de saturación, a 10 K, es de 2.31×10^{-4} emus, que es más del doble que la obtenida antes del depósito de las nanopartículas. Además, se observa ciclo de histéresis a temperatura ambiente, con una magnetización de saturación de 1.26×10^{-4} emus. Además, se observa una doble fase magnética por debajo de temperatura ambiente, debida a la magnetización, por un lado, de la manganita, y por otro de las nanopartículas. En la Figura A.8(b) se muestra una imagen ampliada entre ± 1000 Oe.

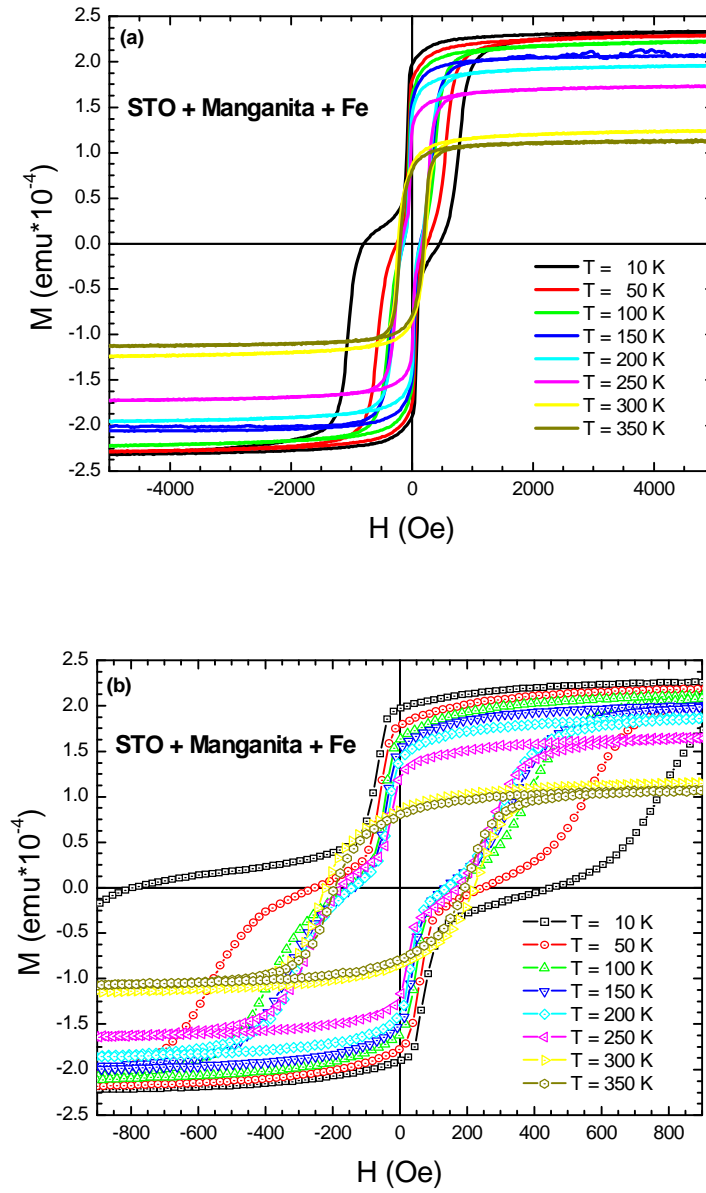


Fig A.8.- (a) Ciclos de histéresis completos medidos mediante VSM de la muestra de manganita y nanopartículas de hierro sobre STO. (b) Imagen ampliada de la Figura A.6(a) entre ± 1000 Oe.

Este resultado es muy prometedor, ya que el depósito de nanopartículas de hierro puede ser usado para modificar las propiedades de magnetotransporte del sistema $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$.

Conclusiones Generales

Se ha desarrollado un método de preparación de láminas delgadas mediante sputtering magnetrón con el que se pueden depositar láminas a diferentes temperaturas de sustrato. El empleo de temperaturas de sustrato diferentes de temperatura ambiente provoca cambios en la nanoestructura de los materiales depositados. Algunas de las propiedades de los materiales, como su tamaño de grano o fase cristalina puede ser controlada mediante el depósito a diferentes temperaturas de sustrato.

La espectroscopía Brillouin ha demostrado ser una técnica capaz de determinar las propiedades elásticas de los materiales mediante el estudio de la velocidad de propagación de la onda de superficie. Se ha conseguido calcular las constantes elásticas de varios materiales y se han comparado con los resultados obtenidos por simulaciones de los materiales en volumen. De esta forma es posible estudiar el comportamiento del material en función de las propiedades generadas por el método de preparación empleado.

Las propiedades elásticas de láminas delgadas de oro se ven afectadas por la temperatura de sustrato empleada en la preparación, en el rango entre 200 y 450 K. La diferencia en el valor de la velocidad de la onda de superficie entre el experimento y la simulación de un material de oro ideal se minimiza cuando aumenta la temperatura de sustrato. Esta situación puede deberse a una mejor adherencia entre la lámina y el sustrato, provocada por la formación de una interfase compuesta por Au/Si. El aumento del tamaño de grano a mayores temperaturas de sustrato también favorece la velocidad de propagación de la onda de superficie.

Las propiedades elásticas de láminas de carbono amorfo con estructura gráfica dependen de la temperatura de preparación de las muestras. La proporción de grafito cristalino en la lámina aumenta al disminuir la temperatura de sustrato. Se ha obtenido que la velocidad de propagación de la onda de superficie en el carbono amorfo es mayor

que en el grafito, lo que muestra que la estructura de grafito desordenada mejora la velocidad de propagación de las ondas de superficie.

Se han estudiado las propiedades elásticas en láminas de carburo de boro en función de la incorporación de nitrógeno al sistema. La entrada de nitrógeno en el sistema BC provoca la segregación de parte del material para formar carbono amorfo y nitruro de boro hexagonal. Los sistemas BC y BCN depositados por sputtering muestran propiedades elásticas típicas de un material duro.

Las propiedades de láminas de hierro depositadas a temperaturas de sustrato por debajo de ambiente están influenciadas por la cantidad y tipo de óxido formado durante el crecimiento. Se ha mostrado que el empleo de diferentes temperaturas de sustrato provoca el desarrollo preferente de un tipo de óxido de hierro diferente. Gracias al depósito de nanopartículas de hierro sobre láminas de manganita a bajas temperaturas de sustrato se ha conseguido modificar las propiedades magnéticas de las láminas iniciales.

Publicaciones a las que ha dado lugar esta tesis.

- 1.- “*Core-shell Magnetic Behaviour of Ultrathin Films Prepared by Sputtering at Very Low Temperatures.*”
F. Jiménez-Villacorta, R. Martínez-Morillas, E.Salas and C. Prieto.
IEEE Transactions on Magnetism, vol. 44, pág.2792-2795, 2008.
DOI: 10.1109/TMAG.2008.2001784.
- 2.- “*Brillouin Light Scattering of the Surface Acoustic Wave Velocity in sp^2 Allotropes Thin Films.*”
E.Salas, R.J. Jiménez-Riobóo, A. de Andrés and C. Prieto.
European Physical Journal B, vol. 75, nº. 2 pág.151-155, 2010.
DOI: 10.1140/epjb/e2010-00076-7.
- 3.- “*Influence of the preparation temperature on the SAW velocity of partially oxidized Fe films.*”
E.Salas, R.J. Jiménez-Riobóo, A. Muñoz-Martín and C. Prieto.
IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 125, nº. 1 pág.012014 (4), 2010.
DOI:10.1088/1757-899X/12/1/012014.
- 4.- “*Surface Acoustic Wave Velocity of Gold Films Deposited on Silicon Substrate at Different Temperatures.*”
E.Salas, R.J. Jiménez-Riobóo, C. Prieto and A.G. Every.
Journal of Applied Physics, vol. 110, nº. 2 pág. 023503 (10), 2011.
DOI:10.1063/1.3606412.
- 5.-“*Elastic behaviour of B-C and B-C-N Films prepared from B_4C targets by RF sputtering.*” (para enviar a Journal of Applied Physics o Applied Surface Science)

Referencias

- ¹ M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) **2472**.
- ² G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) **4828**.
- ³ B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B. A. Gurney, D.R. Wilhoit and D. Mauri, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) **1297**.
- ⁴ S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova and D.M. Treger, *Science*, **294** (2001) **1488**.
- ⁵ I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **76** (2004) **323**.
- ⁶ S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche and M. Samant, *Proceedings of the IEEE*, **91** (2003) **661**.
- ⁷ S.A. Chambers and Y.K. Yoo, *Mater. Res. Bull.*, **28** (2003) **706**.
- ⁸ D.L. Smith, “Thin-Film Deposition. Principles and Practice.”, Ed. McGraw-Hill Inc., New York **1995**.
- ⁹ J.M. Albella, *Ciencia y tecnología de capas delgadas en “Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.”*, Ed. J.M. Albella, CSIC, Madrid **2003**.
- ¹⁰ D. Emin and T.L. Aselage, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) **013529**.
- ¹¹ V.S.Y. Lin, K. Motesharei, K.P.S. Dancil, M.J. Sailor and M.R. Ghadiri, *Science*, **278** (1997) **840**.
- ¹² F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín, R. Ramírez and C. Prieto, *Mater. Sci. Eng., C*, **26** (2006) **1141**.
- ¹³ L.R. Shaginyan, A.A. Onoprienko, V.F. Britun and V.P. Smirnov, *Thin Solid Films*, **397** (2001) **288**.
- ¹⁴ K.Y. Chan, T.Y. Tou and B.S. Teo, *Microelectron J.*, **37** (2006) **930**.
- ¹⁵ E. Yu, J.S. Shim, I. Kim, J. Kim, S.H. Han, H.J. Kim, K.H. Kim and M. Yamaguchi, *IEEE Trans. Mag.*, **41** (2005) **3259**.
- ¹⁶ J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz and M.D. Baró, *Phys. Rep.*, **422** (2005) **65**.
- ¹⁷ V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogués, *Nature*, **423** (2003) **850**.
- ¹⁸ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, *Science*, **306** (2004) **666**.
- ¹⁹ Y.M. Lin, A. Valdé-García, S.J. Han, D.B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris and K.A. Jenkins, *Science*, **332** (2011) **1294**.
- ²⁰ L.E. Hueso, J.M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J.P. Valdés-Herrera, B.D. Simons, P.B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert and N.D. Mathur, *Nature*, **445** (2007) **410**.
- ²¹ R. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoehn, A. Xidis and L. Stover, *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) **271**.
- ²² S. van Dijken, X. Fain, S.M. Watts, K. Nakajima and J.M.D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.*, **280** (2004) **322**.
- ²³ S.W. Han, H.W. Lee, H.J. Lee, J.Y. Kim, J.H. Kim, C.S. Oh and S.H. Choa, *Curr. Appl Phys.*, **6S1** (2006) **e81**.
- ²⁴ R. Vacher and L. Boyer, *Phys. Rev. B*, **6** (1972) **639**.
- ²⁵ M. Grimsditch, *Phys. Stat. Sol. B*, **193** (1996) **K9**.

-
- ²⁶ A.C. Ferrari, J. Robertson, M.G. Beghi, C.E. Bottani, R. Ferulano and R. Pastorelli, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1893.
- ²⁷ M. Gimsditch, R. Bhadra and I.K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1216.
- ²⁸ R.V. Stuart and G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 2345.
- ²⁹ A. Espinosa de los Monteros Royo, *Ferromagnetismo en láminas y heteroestructuras basadas en óxido de estaño*, PhD Theses, Universidad Autónoma de Madrid and Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Madrid, Spain 2009.
- ³⁰ J. Heller, *Thin Solid Films*, **17** (1973) 163.
- ³¹ L. Brillouin, *Ann. Physique*, **17** (1922) 88.
- ³² L.I. Mandelstamm, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Obs.*, **58** (1926) 381.
- ³³ E. Gross, *Nature*, **126** (1930) 201.
- ³⁴ E. Gross, *Nature*, **126** (1930) 400.
- ³⁵ E. Gross, *Nature*, **126** (1930) 603.
- ³⁶ A. de Bernabé, *Elasticidad en sistemas nanoestructurados*, PhD Theses, Universidad Autónoma de Madrid and Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1998.
- ³⁷ R. Vacher and L. Boyer, *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 639.
- ³⁸ P. Mutti, C.E. Bottani, G. Ghislotti, M. Beghi, G.A.D. Briggs and J.R. Sandercock, *Surface Brillouin Scattering-Extending Surface Wave Measurements to 20 GHz* en “Adv. Acoustic Microscopy.”, Ed. A. Briggs, Plenum Press, New York, 1995.
- ³⁹ E. Hecht, “Óptica”, Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000.
- ⁴⁰ J.R. Sandercock, “Light –scattering in Solids III”, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- ⁴¹ C. Kittel, “Introducción a la física del estado sólido”, Reverté, Barcelona, 1965.
- ⁴² G.Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam, 1986.
- ⁴³ W. Voigt, “Lehrbuch der Kristallphysik.”, Ed G.B. Teubner, Leipzig, 1928.
- ⁴⁴ A. Reuss, *Z. Angew. Math Mech.*, **9** (1929) 55.
- ⁴⁵ R. Meister and L. Peselnick, *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 4121.
- ⁴⁶ Z. Hashin and S. Shtrilman, *J. Franklin Inst.*, **271** (1961) 423.
- ⁴⁷ Z. Hashin and S. Shtrilman, *J. Mech. Phys. Solids*, **10** (1962) 343.
- ⁴⁸ H. Neerfeld, *Mitt. K-Wilh-Inst. Eisenfoorschg*, **24** (1942) 61.
- ⁴⁹ R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A*, **65** (1952) 349.
- ⁵⁰ J.D. Eshelby, *Proc. R. Soc A*, **241** (1957) 376.
- ⁵¹ E. Kröner, *Z. Phys.*, **151** (1958) 504.
- ⁵² X. Zhang, J.D. Comins, A.G. Every, P.R. Stoddart, W. Pang, and T.E. Derry, *Phys.Rev. B*, **58** (1998) 13667.
- ⁵³ W.C. Röntgen, *Sitzungsberichte der Würzburger Physic-med. Gesellschaft*, **137** (1895) 132. *Nature*, **53** (1986) 274.
- ⁵⁴ A. van der Lee, *Solid State Sci.*, **2** (2000) 257.
- ⁵⁵ C. Prieto and A. de Andrés, *Técnicas de Difracción de Rayos X en “Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.”*, Ed. J.M. Albella, CSIC, Madrid 2003.
- ⁵⁶ B. Lengeler, “X-Ray Absorption and Reflection in the Hard Range X-Ray Range.”, Ed. M. Campagna and K. Rosei, North Holland, Amsterdam, 1990.
- ⁵⁷ P. Scherrer, “Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.” *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26** (1918) 98.
- ⁵⁸ J.I Langford and A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **11** (1978) 102.

-
- ⁵⁹ F. Agulló and R. Serna, *Métodos Ópticos en “Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.”*, Ed. J.M. Albella, CSIC, Madrid **2003**.
- ⁶⁰ C.V. Raman and K.S Krishnan, *Nature*, **121 (1928) 501**.
- ⁶¹ A.A. Michelson and E.W. Morley, *Am. J. Sci.*, **34 (1887) 333**.
- ⁶² I. Montero Herrero and R. Gago, *Análisis con haces de iones: RBS, ERDA, PIXE, NRA y SIMS en “Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.”*, Ed. J.M. Albella, CSIC, Madrid **2003**.
- ⁶³ Web site del Centro de Micro-Análisis de Madrid, www.cmam.uam.es.
- ⁶⁴ J.A. Martín Gago, *Microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas en “Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.”*, Ed. J.M. Albella, CSIC, Madrid **2003**.
- ⁶⁵ I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. Baro, *Rev. Sci. Instrum.*, **78 (2007) 013705**.
- ⁶⁶ M. Haruta, *Nature*, **437 (2005) 1098**.
- ⁶⁷ G.J. Hutchings, M. Brust and H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **37 (2008) 1759**.
- ⁶⁸ R.A. Sperling, P. Rivera Gil, F. Zhang, M. Zanella and W.J. Parak, *Chem. Soc. Rev.*, **37 (2008) 1896**.
- ⁶⁹ S.W. Han, H.W. Lee, H.J. Lee, J.Y. Kim, J.H. Kim, C.S. Oh and S.H. Choa, *Curr. Appl Phys.*, **6S1 (2006) e81**.
- ⁷⁰ H.D. Espinoza and B.C. Prorok, *J. Mater. Sci.*, **38 (2003) 4125**.
- ⁷¹ Y. Yamazaki, *Electrochim. Acta*, **50 (2004) 663**.
- ⁷² E. Irissou, B. Le Droff, M. Chaker, M. Trudeau and D. Guay, *J. Mater. Res.*, **19 (2004) 950**.
- ⁷³ Bhuvana and G.U. Kulkarni, *Bull. Mater. Sci.*, **29 (2006) 505**.
- ⁷⁴ S. Chandra, V. Bhatt and R. Singh, *Sādhanā*, **34 (2009) 543**.
- ⁷⁵ C.V. Thompson and R. Carel, *J. Mech. Phys. Solids*, **44 (1996) 657**.
- ⁷⁶ M. Dietiker, S. Olliges, M. Schinhammer, M. Seita, and R. Spolenak, *Acta Mater.*, **57 (2009) 4009**.
- ⁷⁷ T.F. Young, J.F. Chang and H.Y. Ueng, *Thin Solid Films*, **322 (1998) 319**.
- ⁷⁸ P. Gadenne, C. Sella, M. Gasgnier and A. Benhamou, *Thin Solid Films*, **165 (1988) 29**.
- ⁷⁹ M.T. Lin, R.R. Chromik, N. Barbosa III, P. El-Deiry, S. Hyun, W.L. Brown, R.P. Vinci, and T.J. Delph, *Thin Solid Films*, **515 (2007) 7919**.
- ⁸⁰ L. He and Z.Q. Shi, *Solid State Electron.*, **39 (1996) 1811**.
- ⁸¹ H. Tanimoto, Y. Koda, S. Sakai, H. Mizubayashi, and E. Kita, *Scr. Mater.*, **44 (2001) 2231**.
- ⁸² J. Biskupek, U. Kaiser, and F. Falk, *J. Electron Microsc.*, **57 (2008) 83**.
- ⁸³ C.L. Kuo and P. Clancy, *Surf. Sci.*, **551 (2004) 39**.
- ⁸⁴ J.F. Chang, T.F. Young, Y.L. Yang, H.Y. Ueng and T.C. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **83 (2004) 199**.
- ⁸⁵ S. Vasisht and J. Shirokoff, *Appl. Surf. Sci.*, **256 (2010) 4915**.
- ⁸⁶ F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, *J. Appl. Phys.*, **96 (2004) 6224**.
- ⁸⁷ J.A. Martín Gago, *Microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas en “Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.”*, Ed. J.M. Albella, CSIC, Madrid **2003**.

-
- ⁸⁸ M. Jaafar, D. Navas, M. Hernández-Vélez, J.L. Baldonado, M. Vázquez and A. Asenjo, *Surf. Sci.*, **603** (2009) **3155**.
- ⁸⁹ L. Bassoli, F. Nizzoli and J.R. Sandercock, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) **1296**.
- ⁹⁰ M. Grimsditch, R. Bhadra and I.K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) **1216**.
- ⁹¹ M.G. Beghi, C.E. Bottani, P.M. Ossi, T.A. Lafford and B.K. Tanner, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) **672**.
- ⁹² K.H. Han, Y.P. Lee, J.G. Kim and S. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **46** (2005) **S146**.
- ⁹³ J.C. Crowhurst, G.R. Hearne, J.D. Comins, A.G. Every and P. R. Stoddart, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) **R14990**.
- ⁹⁴ B. A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in solids, vol 1*, Krieger Publishing Comp., Florida, **1990**.
- ⁹⁵ D. Faurie, P.-O. Renault, E. Le Bourhis and Ph. Goudeau, *Acta Mater.*, **54** (2006) **4503**.
- ⁹⁶ L. Chen, *16th IEEE IPFA Symposium, China*, (2009) **278**.
- ⁹⁷ D. Faurie, P. Djemia, P.-O. Renault, Y. Roussigné, S.M. Cgérif E. Le Bourhis and Ph. Goudeau, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **92** (2007) **012170**.
- ⁹⁸ M. Allen, B. Myer and N. Rushton, *J. Biomed. Mater. Res.:Appl. Biomater.* **58** (2001) **319**.
- ⁹⁹ L.E. Hueso, J.M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J.P. Valdés-Herrera, B.D. Simons, P.B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert and N.D. Mathur, *Nature*, **445** (2007) **410**.
- ¹⁰⁰ P. Esquinazi and R. Höhne, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** (2005) **20**.
- ¹⁰¹ A.G. Mamalis, L.O.G. Vogtländer and A. Markopoulos, *Precis. Eng.*, **28** (2004) **16**.
- ¹⁰² S. Ghosh, D.K. Avasthi, A. Tripathi, D. Kabiraj, S. Singh and D.S. Misra, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **219-220** (2004) **973**.
- ¹⁰³ Y.S. Park and B. Hong, *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008) **5504**.
- ¹⁰⁴ E. Mounier, F. Bertin, M. Adamik, Y. Pauleau and P.B. Barna, *Diamond Relat. Mater.*, **5** (1996) **1509**.
- ¹⁰⁵ A.A. Onoprienko and I.B. Yanchuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **45** (2006) **190**.
- ¹⁰⁶ A.C. Ferrari, *Surf. Coat. Technol.* **180-181** (2004) **190**.
- ¹⁰⁷ A.C. Ferrari, A. Libassi, A.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) **11089**.
- ¹⁰⁸ S. Tomita, A. Burian, J.C. Dore, D. LeBolloch, M. Fujii and S. Hayashi, *Carbon*, **40** (2002) **1469**.
- ¹⁰⁹ J. Filik, *Spectrosc. Eur.* **17** (2005) **10**.
- ¹¹⁰ A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) **121405(R)**.
- ¹¹¹ K.W.R. Gilkes, H.S. Sands, D.N. Batchelder, J. Robertson and W.I. Milne, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) **1980**.
- ¹¹² A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) **075414**.
- ¹¹³ S.R. Sails, D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage and D. Rodway, *Diamond Relat. Mater.*, **5** (1996) **589**.
- ¹¹⁴ A.C. Ferrari and J. Robertson, *J. Philos. Trans. R. Cos. London A*, **362** (2004) **2477**.
- ¹¹⁵ C. Castiglioni, M. Tommasini and G. Zerbi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** (2004) **2425**.
- ¹¹⁶ S. Reich and C. Thomsen, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** (2004) **2271**.
- ¹¹⁷ W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.*, **2** (1959) **393**.

- ¹¹⁸ S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 185503.
- ¹¹⁹ J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 075501.
- ¹²⁰ M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus and M. Endo, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) R6585.
- ¹²¹ A.C. Ferrari, S.E. Rodil and J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.*, **12** (2003) 905.
- ¹²² J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt and S.R.P. Silva, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 440.
- ¹²³ F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126.
- ¹²⁴ D.S. Knight and W.B. White, *J. Mater. Res.*, **4** (1989) 385.
- ¹²⁵ S.A. Lee and S.M. Lindsay, *Phys. Stat. Sol. B*, **157** (1990) K83.
- ¹²⁶ K.H. Michel and B. Verbeck, *Phys. Stat. Sol. B*, **245** (2008) 2177.
- ¹²⁷ B.G. Beghi and C.E. Bottani, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** (2004) 2513.
- ¹²⁸ G.W. Farnell, *Properties of elastic surface waves in Physical Acoustics, Principles and Methods, vol. VI. Warren P. Mason (Ed.), Academic Press London, New York 1970.*
- ¹²⁹ M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2083.
- ¹³⁰ A. Rubio, J.L. Corkill and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 5081.
- ¹³¹ F. Thévenot, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6** (1990) 205.
- ¹³² M. Bouchacourt and F. Thévenot, *J. Less Common Met.*, **82** (1981) 219.
- ¹³³ M.M. Balakrishnarajan, P.D. Pancharatna and R. Hoffmann, *New J. Chem.*, **31** (2007) 473.
- ¹³⁴ R. Larazzi, N. Vast, J.M Besson, S. Baroni and A. Dal Corso, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 3230.
- ¹³⁵ D.R. Tallant, T.L. Aselage, A.N. Campbell and D. Emin, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 5649.
- ¹³⁶ F.L. Freire, Jr., D.C. Reigada and R. Prioli, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **187** (2001) 1.
- ¹³⁷ V. Kulikovskiy, V. Vorliceck, P. Bohac, R. Ctvrtlik, M. Stranyanek, A. Dejneka and L. Jastrabik, *Diamond Relat. Mater.*, **18** (2009) 27.
- ¹³⁸ H. Sachdev, *Diamond Relat. Mater.*, **12** (2003) 1275.
- ¹³⁹ D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea and W. Kiefer, *J. Mol. Struct.*, **651-653** (2003) 485.
- ¹⁴⁰ H. Hobert, H.H. Dunken, J. Meinschien and H. Stafast, *Vib. Spectrosc.*, **19** (1999) 205.
- ¹⁴¹ A.C. Ferrari, S.E. Rodil and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 155306.
- ¹⁴² V. Linss, S.E. Rodil, P. Reinke, M.G. Garnier, P. Oelhafen, U. Kreissig and F. Richter, *Thin Solid Films*, **467** (2004) 76.
- ¹⁴³ M. Kuhr, S. reinke and W. Kulisch, *Diamond Relat. Mater.*, **4** (1995) 375.
- ¹⁴⁴ D. Buc, I. Bello, M. Caplovicova, M. Mikula, J. Kovac, I. Hotovy, Y.M. Chong and G.G. siu, *Thin Solid Films*, **515** (2007) 8723.
- ¹⁴⁵ Y. Chen, S. Yang and J. Zhang, *Surf. Interface Anal.*, **41** (2009) 865.
- ¹⁴⁶ M. Grimsditch, E.S Zouboulis and A. Polian, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 832.
- ¹⁴⁷ K.J. McClellan, F. Chu, J.M. roper and I. Shindo, *J. Mater. Sci.*, **36** (2001) 3403.
- ¹⁴⁸ V.M. Mathew, C.S. Menon and K.P. Jayachandran, *J. Mater. Sci.*, **37** (2002) 5237.

- ¹⁴⁹ M.A. Ramos, J.A. Romero, S. Vieira, C. Prieto and J.F. Fernández, *J. Non-Cryst. Solids*, **221** (1997) 170.
- ¹⁵⁰ K.H. Michel and B. Verbeck, *Phys. Stat. Sol. B*, **245** (2008) 2177.
- ¹⁵¹ M. Mattesini and S.F. Matar, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 943.
- ¹⁵² A.K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, **26** (2005) 3995.
- ¹⁵³ L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J.J. Le Jeune and P. Jallet, *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1999) 474.
- ¹⁵⁴ Y.W. Jun, Y.M. Huh, J.S. Choi, J.H. Lee, H.T. Song, K. Kim, S. Yoon, K.S. Kim, J.S. Shin, J.S. Suh and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2008) 5732.
- ¹⁵⁵ G. Kugel, B. Hennion and C. Carabatos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **7** (1978) 18.
- ¹⁵⁶ L. Machala, R. Zboril and A. Gedanken, *J. Phys. Chem.*, **111** (2007) 4003.
- ¹⁵⁷ F. Jiménez Villacorta, *Sistemas Magnéticos granulares en laminas delgadas de hierro preparadas por sputtering*, PhD Theses, Universidad Autónoma de Madrid and Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Madrid, Spain 2007.
- ¹⁵⁸ J. Stankiewicz, F. Jiménez-Villacorta and C. Prieto, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 014429.
- ¹⁵⁹ A. Muñoz Martín, *Caracterización estructural de sistemas magnéticos nanoestructurados*, PhD Theses, Universidad Autónoma de Madrid and Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Madrid, Spain 2002.
- ¹⁶⁰ F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **249** (2006) 486.
- ¹⁶¹ F. Jiménez-Villacorta, Y. Huttel, A. Muñoz-Martín, C. Ballesteros, E. Román and C. Prieto, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 113914.
- ¹⁶² J.A. Knapp, J.C. Barbour and B.L. Doyle, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1992) 2685.
- ¹⁶³ Z.S. Zheng, J.R. Liu, X.T. Cui and W.K. Chu, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **118** (1996) 214.
- ¹⁶⁴ E. Kótai, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **85** (1994) 588.
- ¹⁶⁵ H.S. Cheng, H. Shen, J. Tang, F. Yang, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **83** (1993) 449.
Available from: <<http://www-nds.iaea.org/ibandl/>>.
- ¹⁶⁶ P.X. Zhang, Y.Z. Pang and W. Zinn, *Solid State Commun.*, **60** (1986) 449.
- ¹⁶⁷ S. Tacchi, M. Madami, G. Gubbiotti, G. Carloti and L. Verdini, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, (2004) e807.
- ¹⁶⁸ J.J. Adams, D.S. Agosta, R.G. Leisure and H. Ledbetter, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 113530.
- ¹⁶⁹ D.J. Dever, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 3293.
- ¹⁷⁰ G. Kugel, C. Carabatos, B. Hennion, B. Prevot, A. Revcolevschi and D. Tocchetti, *Phys. Rev. B*, **16** (1977) 378.
- ¹⁷¹ H. Schwenk, S. Bareiter, C. Hinkel, B. Lüthi, A. Koslowski and J.M. Honig, *Eur. Phys. J. B*, **13** (2000) 491.
- ¹⁷² H. Guo and A.S. Barnard, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 094112.
- ¹⁷³ M.F. Toney, T.C. Huang, S. Brennan and Z. Rek, *J. Mater. Res.*, **3** (1988) 351.
- ¹⁷⁴ C. Wang, D. R. Baer, J.E. Amonette, M. H. Engelhard, J. Antony and Y. Qiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 8824.